



# LES MECANISMES DE LA METASOMATOSE

Michel Fonteilles



### **Abstract**

*The metasomatic processes are described mainly according to Korzhinskii's method, but these phenomena are considered in relation to a general model of the behaviour of the water phase which plays an essential part in such processes, because diffusions of pétrographie importance occur only in water, and because water is the medium through which components may be brought in or taken away in the case of infiltration metasomatism. This paper includes a discussion of the hypothesis of local chemical equilibrium, a recall of the perfectly mobile component concept, and of the difference between an inert component in Korzhinskii's sense and a perfectly inert component, a discussion of the usefulness of Korzhinskii's Go function, and a presentation of his phase rule. It shows how the distinction between perfectly mobile and inert (especially perfectly inert) components permits an interpretation of whole-rock chemical analyses in the case of metasomatism. A few results obtained by metallurgists on ternary diffusion are introduced, with indications about the way they may be useful in the case of petrology. Concerning infiltration, a discussion is introduced of Korzhinskii's theory of zonality of precipitated minerals, which is based on the doubtful postulate of the supersaturation of the solutions at their source. The volume problem is considered : Lindgren's law of constant volume is ill adapted for thermodynamic discussion. Korzhinskii's postulate of the systematic presence of a precipitated mineral, results from an erroneous application of the phase rule. The phenomena of filling and closing of pores, when metasomatic reactions result in a volume increase, do not necessarily occur, for no component may a priori be considered as perfectly inert.*

### **Résumé**

*Les processus métasomatiques sont décrits pour l'essentiel selon la méthode de Korzhinskii, mais ces phénomènes sont replacés dans un schéma d'ensemble du comportement de la phase aqueuse qui joue un rôle essentiel dans ces processus, parce que les diffusions d'importance pétrographique se produisent dans l'eau, et parce que l'eau est le véhicule des éléments apportés ou emportés dans l'infiltration. L'article comporte une discussion de l'hypothèse de l'équilibre chimique local, un rappel de la notion de constituant parfaitement mobile et de la différence entre constituant inerte au sens de Korzhinskii et constituant parfaitement inerte, un examen de l'utilité de la fonction Go de Korzhinskii, et un exposé de la règle des phases avec deux exemples d'un caractère concret et intuitif traités en détail. Il montre comment l'introduction de la distinction entre constituants parfaitement mobiles et constituants inertes (en particulier parfaitement inertes) permet une interprétation des analyses chimiques globales des roches métasomatiques. A propos de la diffusion sont introduits certains résultats obtenus par les métallurgistes sur la diffusion ternaire, avec des indications sur la façon dont ces résultats pourraient être transposés dans le cas de la pétrologie. A propos de la percolation est présentée une discussion de la théorie de la zonation des minéraux précipités selon Korzhinskii, fondée sur le postulat contestable de la sursaturation des solutions à la source. Le problème du volume est discuté : la loi de la constance du volume de Lindgren est considérée comme mal adaptée à la discussion thermodynamique. L'apparition systématique d'un minéral précipité, postulée par Korzhinskii, résulte d'une application erronée de la règle des phases. Les phénomènes de colmatage des pores, lorsque les réactions métasomatiques entraînent une augmentation de volume, ne se produisent pas nécessairement, aucun constituant ne pouvant être postulé parfaitement inerte a priori.*



## Les mécanismes de la métasomatose

par MICHEL FONTEILLES,

Laboratoire de Géologie Dynamique, Faculté des Sciences de St-Jérôme, Université Aix-Marseille III 13397 Marseille Cedex 4.

**Résumé.** — Les processus métasomatiques sont décrits pour l'essentiel selon la méthode de Korzhinskii, mais ces phénomènes sont replacés dans un schéma d'ensemble du comportement de la phase aqueuse qui joue un rôle essentiel dans ces processus, parce que les diffusions d'importance pétrographique se produisent dans l'eau, et parce que l'eau est le véhicule des éléments apportés ou emportés dans l'infiltration. L'article comporte une discussion de l'hypothèse de l'équilibre chimique local, un rappel de la notion de constituant parfaitement mobile et de la différence entre constituant inerte au sens de Korzhinskii et constituant parfaitement inerte, un examen de l'utilité de la fonction  $G_0$  de Korzhinskii, et un exposé de la règle des phases avec deux exemples d'un caractère concret et intuitif traités en détail. Il montre comment l'introduction de la distinction entre constituants parfaitement mobiles et constituants inertes (en particulier parfaitement inertes) permet une interprétation des analyses chimiques globales des roches métasomatiques. A propos de la diffusion sont introduits certains résultats obtenus par les métallurgistes sur la diffusion ternaire, avec des indications sur la façon dont ces résultats pourraient être transposés dans le cas de la pétrologie. A propos de la percolation est présentée une discussion de la théorie de la zonation des minéraux précipités selon Korzhinskii, fondée sur le postulat contestable de la sursaturation des solutions à la source. Le problème du volume est discuté : la loi de la constance du volume de Lindgren est considérée comme mal adaptée à la discussion thermodynamique. L'apparition systématique d'un minéral précipité, postulée par Korzhinskii, résulte d'une application erronée de la règle des phases. Les phénomènes de colmatage des pores, lorsque les réactions métasomatiques entraînent une augmentation de volume, ne se produisent pas nécessairement, aucun constituant ne pouvant être postulé parfaitement inerte a priori.

**Mots clés :** métasomatose, fluides, mobilité, transport, diffusion, infiltration, percolation.

*The working of metasomatic processes.*

**Abstract.** — The metasomatic processes are described mainly according to Korzhinskii's method, but these phenomena are considered in relation to a general model of the behaviour of the water phase which plays an essential part in such processes, because diffusions of petrographic importance occur only in water, and because water is the medium through which components may be brought in or taken away in the case of infiltration metasomatism. This paper includes a discussion of the hypothesis of local chemical equilibrium, a recall of the perfectly mobile component concept, and of the difference between an inert component in Korzhinskii's sense and a perfectly inert component, a discussion of the usefulness of Korzhinskii's  $G_0$  function, and a presentation of his phase rule. It shows how the distinction between perfectly mobile and inert (especially perfectly inert) components permits an interpretation of whole-rock chemical analyses in the case of metasomatism. A few results obtained by metallurgists on ternary diffusion are introduced, with indications about the way they may be useful in the case of petrology. Concerning infiltration, a discussion is introduced of Korzhinskii's theory of zonality of precipitated minerals, which is based on the doubtful postulate of the supersaturation of the solutions at their source. The volume problem is considered : Lindgren's law of constant volume is ill adapted for thermodynamic discussion. Korzhinskii's postulate of the systematic presence of a precipitated mineral, results from an erroneous application of the phase rule. The phenomena of filling and closing of pores, when metasomatic reactions result in a volume increase, do not necessarily occur, for no component may a priori be considered as perfectly inert.

**Key words :** metasomatism, fluids, mobility, transfert, diffusion, infiltration, percolation.

### INTRODUCTION.

La notion de métasomatose a été introduite et définie par Lindgren (1918, 1933) et Goldschmidt (1922). Les principaux types de phénomènes d'origine manifestement métasomatique ont été relevés et classés sur une base chimique par Goldschmidt (1922) et Eskola (1939). En 1921, Goldschmidt tente d'interpréter certains types de phénomènes de contact des granitoïdes par un apport métasomatique. Puis c'est le granite lui-même dont on tente d'expliquer l'origine par métasomatose (Reynolds, 1946 ; Read, 1957 ; voir éga-

lement Raguin, 1957). On en vient même à suspecter des modifications chimiques d'ensemble dans le métamorphisme régional en dehors des domaines migmatitiques (Lapadu-Hargues, 1945). Ces travaux, à partir de celui de Goldschmidt en 1921, reposent tous sur la méthode des bilans chimiques, méthode fondée sur des hypothèses extrêmement fragiles dans la quasi-totalité des cas, car il est exceptionnel que l'observation géologique permette de déterminer avec certitude la composition chimique de départ. Une analyse rationnelle des processus métasomatiques apparaît pour la première fois avec les travaux de

Korzhinskii (1950, 1959, 1964, 1970) qui suscitent une vive réaction de Weill *et al.* (1964). Les idées de Korzhinskii sont reprises, discutées, et pour l'essentiel, finalement adoptées par Thompson (1955, 1959, 1970), Hofmann (1972), Frantz *et al.* (1974).

Le but du présent article est de présenter une revue des principaux processus physico-chimiques qui semblent intervenir dans les phénomènes métasomatiques. Des exemples d'analyse de cas naturels interprétables à l'aide de ces mécanismes seront présentés ultérieurement.

## I. RÔLE DE L'EAU DANS LE MÉTAMORPHISME ET NOTION DE MÉTASOMATOSE.

Les échanges chimiques entre solides sont extrêmement lents et peu significatifs d'un point de vue géologique, même pour des durées de l'ordre du million d'années, parce qu'à la fois les vitesses de diffusion dans le solide et les vitesses de réaction entre solides sont faibles, au moins dans le domaine de températures (300-700° C) qui nous intéressent dans l'étude du métamorphisme (Fyfe *et al.*, 1958).

En l'absence de milieu intermédiaire ou interstitiel favorisant les échanges chimiques, l'équilibre ne s'établirait pratiquement jamais à l'échelle de la lame mince ou de l'échantillon.

Si par exemple une roche soumise à une modification des conditions physiques était composée de trois phases A, B, C susceptibles de réagir entre elles, les contacts AB, BC et CA représenteraient des micro-milieus chimiques différents, donc donneraient naissance par réaction et diffusion à l'échelle très locale à des minéraux P, Q, R qui a priori n'auraient aucune raison d'être en équilibre chimique entre eux, ni d'ailleurs avec l'ensemble des trois minéraux de départ. Ainsi toutes les transformations seraient interprétables strictement en considérant soit le cristal individuel, soit des groupes de cristaux ayant une surface, une ligne ou un point commun, et l'étude à l'échelle de l'échantillon centimétrique ou décimétrique n'aurait aucun sens.

L'existence même de la pétrologie témoigne donc du fait que les minéraux des roches étaient dans tous les cas environnés lors de leur formation d'un milieu gazeux ou liquide plus ou moins abondant, et que pratiquement tous les échanges chimiques observés peuvent être considérés comme s'étant produits entre ce milieu et les phases solides individuelles (Fyfe *et al.*, 1958).

L'existence d'un tel milieu est évidente dans l'altération météorique, la sédimentation et le magmatisme. Elle l'est moins dans le métamorphisme. Il existe cependant dans ce dernier cas diverses indications, dont certaines très sûres, de l'existence d'une phase fluide aqueuse baignant les minéraux des roches en cours de transformation :

a) L'établissement, au moins très approché, de l'équilibre chimique dans les roches métamorphiques et hydrothermales au stade typomorphe de leur formation, est l'hypothèse de base de la pétrologie métamorphique. Elle est très bien vérifiée au moins à partir de 300° C. En se fondant sur cette constatation,

on a pu construire, à partir des données expérimentales ou thermochimiques accumulées d'année en année, un système cohérent et de plus en plus efficient, permettant de prévoir à température et pression données, la nature et la composition des minéraux associés, et inversement pour une association minérale donnée, pourvu qu'elle comporte un nombre suffisant d'informations enregistrées (soit par le nombre des phases associées, soit par les compositions particulières des solutions solides), tous les paramètres intensifs significatifs T, P,  $\mu_j$ . Parmi ces paramètres, une partie des minéraux de métamorphisme étant le plus souvent hydratée ou carbonatée, interviennent en général  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  (ou  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et/ou  $\mu_{\text{CO}_2}$  (ou  $f_{\text{CO}_2}$ ) qui correspondent à une certaine pression P, et à une composition  $X_{\text{CO}_2}$  d'une phase fluide hypothétique. L'équilibre chimique impose que, si la roche avait une certaine porosité lors du stade typomorphe du métamorphisme, ses pores étaient effectivement remplis par cette phase. L'existence de cette porosité, quoique probable a priori, n'est pas une nécessité logique.

b) Dans le métamorphisme à basse et moyenne température, on peut mettre en évidence, parallèlement à la croissance de la température, une décroissance très progressive des teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dans les roches (cf. section suivante). On peut donc admettre qu'il y a, au cours du métamorphisme, libération progressive de l'eau et du CO<sub>2</sub> contenus dans les minéraux et, par suite, que tout au long de leur évolution prograde, les roches étaient baignées d'un fluide composé essentiellement de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

c) Le maintien de telles cavités géodiques ou mirolitiques ouvertes dans des conditions de température élevée (donc de recristallisation facile et de grande plasticité), implique l'existence dans ces géodes d'un fluide sous une pression suffisamment proche de la pression solide. De même l'apparition de fractures ouvertes (donc de tension) à tous les stades de l'histoire métamorphique déterminables par l'étude des déformations, implique que certaines des contraintes agissant sur la charpente solide avaient un caractère négatif (contraintes de tension), ce qui ne peut se comprendre que si l'on admet qu'il existait dans la roche une phase fluide sous une pression supérieure ou égale à la plus petite des contraintes principales (Fonteilles, 1965 b).

d) Des cavités beaucoup plus petites sont d'ailleurs connues dans divers minéraux de nombreuses roches métamorphiques ou hydrothermales et on a pu montrer de façon très convaincante dans un certain nombre de cas que le fluide qui les remplissait pouvait être celui qui baignait la roche lors de sa formation (Weisbrod *et al.*, 1976).

Cette phase fluide aqueuse, présente dans les roches (et les minéraux) lors de leur formation, n'était naturellement pas de l'eau pure. En général, tout constituant j pour lequel l'équilibre chimique était réalisé entre les phases A, B, C, etc. était présent dans cette phase fluide l' à une concentration telle que l'égalité entre les potentiels chimiques dans les différentes phases  $\mu_{jf} = \mu_{jA} = \mu_{jB} = \mu_{jC} \dots$  etc. était réalisée. Des exemples de compositions de ce genre de phases fluides sont donnés dans Weisbrod *et al.* (1975).

Les relations entre cette phase fluide et la trame solide de la roche métamorphique ou hydrothermale qu'elle baigne sont donc assez comparables aux relations entre un bain silicaté en voie de cristallisation et les cristaux qu'il contient. La différence essentielle est que la phase aqueuse est, dans la quasi-généralité des cas, très peu abondante, et que la fraction solide très prédominante forme une trame rigide qui ne saurait se déplacer avec le fluide comme les cristaux précipités sont entraînés par le magma. Cependant, cette phase fluide aqueuse était d'une viscosité beaucoup plus faible que le magma silicaté et il en résulte qu'elle pouvait vraisemblablement se déplacer aisément, même dans des roches relativement peu perméables, pour peu que des différences de pression suffisantes se soient localement développées.

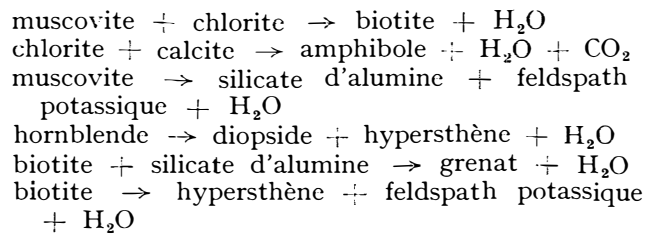
Dans l'écorce terrestre, tous les échanges de matière ou transports chimiques à une échelle supérieure à celle du grain minéral individuel impliquent soit un magma, soit cette phase fluide aqueuse. Dans le second cas, ces échanges au niveau de la trame solide, à l'exclusion des phénomènes d'hydratation et de carbonatation décarbonatation dont nous avons vu plus haut le caractère général et systématique dans le métamorphisme, sont désignés par le terme général de *métasomatose*.

## II. PHÉNOMÈNES DE DÉSHYDRATATION ET MOUVEMENTS DE FLUIDES DANS LE MÉTAMORPHISME.

Bien que ces phénomènes ne soient pas à proprement parler métasomatiques, ils correspondent à des modifications chimiques essentielles, et ne doivent pas être passés sous silence comme allant de soi, car ils déterminent largement le régime de l'eau, et par là les conditions régnant dans la phase aqueuse présente dans les roches lors du métamorphisme. Or, ainsi que nous l'avons vu, cette phase aqueuse est l'agent de toutes les transformations métamorphiques, sans parler de l'anatexie.

La réalité du phénomène ne fait aucun doute. Des degrés de métamorphisme ont depuis longtemps été reconnus empiriquement et classés en un système de zones définies par des minéraux indicateurs, depuis des matériaux minéralogiquement identiques aux sédiments jusqu'à des matériaux minéralogiquement transformés. Dans bien des cas, l'examen de séries d'analyses chimiques recueillies à travers les différentes zones montre que les compositions chimiques globales n'ont pratiquement pas varié dans ce métamorphisme progressif, sauf en ce qui concerne les teneurs en  $H_2O$  et  $CO_2$  qui tendent systématiquement à décroître à mesure que le degré de métamorphisme augmente. On trouvera des exemples de séries d'analyses présentant ce caractère dans Eskola (1939) et dans Fonteilles (1976). Ce mode de transformation est conventionnellement (mais abusivement) désigné comme iso- ou topochimique.

Si maintenant nous considérons les réactions chimiques qui correspondent à l'apparition des minéraux indicateurs ou à leur disparition, donc qui définissent les degrés de métamorphisme, nous constatons que la plupart d'entre elles, par exemple :



se produisent à métamorphisme croissant dans le sens où elles sont écrites ici, ce qui implique une déshydratation et une décarbonatation progressive. Notons au passage que ces réactions sont (avec la fusion partielle, dite anatexie), de loin les plus importantes lorsque l'on considère la fraction de roche impliquée, donc en ce qui concerne le bilan énergétique du métamorphisme à l'échelle d'un secteur crustal.

Les autres réactions conditionnant l'apparition des minéraux indicateurs sont essentiellement des réactions entre solides, notamment des transformations polymorphiques, des transformations du type ordre-désordre ou des modifications dans le degré de miscibilité de certaines phases. Dans tous les cas où elles interviennent, à l'intérieur du domaine où l'on peut admettre que l'équilibre était réalisé dans les roches, les réactions de ce type indiquent toutes que le métamorphisme croissant correspondait à une température croissante.

Dans le métamorphisme de haute pression, le gradient de température devait être au moins de  $20^\circ/100$  m ( $60^\circ/\text{kbar}$ ) puisque l'association jadéite + quartz disparaît à température croissante. Dans le métamorphisme régional de basse pression, dans un cas extrême de resserrement des isogrades tel que celui de l'Agly (Pyrénées-Orientales) (Fonteilles, 1970), le gradient de température fossile est de l'ordre de  $20^\circ/100$  m ( $600^\circ/\text{kbar}$ ). Tous les autres cas de métamorphisme régional correspondent probablement à des gradients de température compris entre ces deux extrêmes.

Dans toutes les réactions de déshydratation,  $\Delta S$  est important, car il correspond approximativement à la variation d'entropie de l'eau entre l'état solide et l'état liquide ou vapeur (Fyfe *et al.*, 1958).  $\Delta V$  est également important pour des raisons analogues, et les pentes des courbes d'équilibre dans le plan (T, P) sont extrêmement analogues dans un même domaine de température du fait de la similarité des valeurs de  $\Delta S$  et  $\Delta V$  par mole  $H_2O$  libérée. Ces pentes sont de l'ordre de  $5^\circ/\text{kbar}$  à  $300^\circ$  C entre 1 et 4 kbar et de l'ordre de  $50^\circ/\text{kbar}$  à  $600^\circ$  C dans le même domaine de pression. Elles sont donc dans tous les cas inférieures au gradient de température du métamorphisme. Il en résulte qu'elles doivent toujours être franchies au stade typomorphe dans le sens d'une déshydratation. Si la pression de la phase fluide est inférieure à la pression solide, le rapport  $\frac{dT}{dP_s}$  le long de la courbe d'équilibre est en général inférieur à celui correspondant au cas  $P_f = P_s$ . Le phénomène ne peut donc se trouver qu'encore plus marqué dans ce cas.

Supposons que le système de pores dans la roche en cours de déshydratation soit fermé, ou, si l'on préfère, que la perméabilité soit nulle ; comme ces pores sont

extrêmement petits, l'eau (ou  $\text{CO}_2$ ) se trouve libérée à une pression de plus en plus élevée à mesure que la température s'élève dans la roche, jusqu'à ce que la pression fluide atteigne le niveau de la pression sur la trame solide (ou plus exactement de la plus petite des contraintes principales), niveau à partir duquel toute élévation supplémentaire entraîne la rupture de la trame solide, donc une augmentation du volume des pores suffisante pour accommoder toute l'eau libérée sous la pression considérée. En général ce phénomène se traduit par des microruptures locales qui amènent en communication les pores et créent une zone locale de perméabilité. Une fracturation en grand peut également apparaître dans ces conditions et les fluides tendent alors à s'écouler le long de ces fractures vers des zones à plus faible pression solide et fluide. Si la température est suffisamment élevée, les chenaux se referment et les pores s'isolent dès que la réaction considérée est complète. Il en résulte que dans tout ce domaine  $P_f = P_s$ , même lorsque la perméabilité est nulle.

Ce phénomène de départ progressif de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  primitivement contenus dans les roches sédimentaires, lorsque celles-ci subissent le métamorphisme, s'explique donc sans grande difficulté. A ce sujet, Laffitte (1957) a remarqué que les quantités d'eau ainsi libérées et expulsées vers le haut étaient considérables. Selon cet auteur, elles permettraient des transports importants et pourraient expliquer la formation de nombreux remplissages de fractures et en particulier de filons métallifères. Ce point de vue apparaît cependant contestable. En effet d'une part, à un instant donné, l'eau ne peut être libérée des structures cristallines que dans les tranches de terrains étroitement délimitées où des réactions de déshydratation sont en cours. D'autre part elle n'est libérée que si ces tranches tendent à monter à travers la colonne métamorphique, c'est-à-dire si l'état thermique n'est pas stationnaire.

Nous disposons de trois sources d'information en ce qui concerne l'évolution de l'état thermique :

— Connaissant les températures et les conductivités thermiques, nous pouvons connaître le flux de chaleur en chaque point et ses variations le long de la colonne. Connaissant les capacités thermiques et les chaleurs de réaction, nous pouvons calculer les vitesses de montée des isothermes et des isogrades.

— Connaissant les températures dans des domaines relativement homogènes, donc de conductivité thermique relativement uniforme, nous pouvons nous faire une idée du degré d'écart par rapport à l'état stationnaire en considérant à quel point la courbe température-profondeur s'écarte d'une droite.

— Enfin, considérant l'épaisseur des tranches de terrain dans lesquelles les réactions au voisinage d'un isograde restent incomplètes, nous pouvons nous faire qualitativement une idée de la vitesse de montée des isogrades.

Toutes les données et observations indiquent que si un état thermique stationnaire n'est généralement pas complètement établi dans le métamorphisme, les vitesses de montée des isothermes et des isogrades sont néanmoins extrêmement faibles. Il en résulte que le flux de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  vers le haut, produit par le processus que nous venons de décrire, était extrême-

ment faible ; et ceci probablement à tous les stades de l'histoire géologique dans le cas du métamorphisme régional, si l'on considère que celui-ci correspond à une lente élévation de la température, et non à l'intrusion locale à un instant défini, d'un corps chaud dans un environnement plus froid. Il est difficile d'imaginer que de tels fluides, en équilibre avec la roche encaissante à leur origine, animés de mouvements extrêmement lents, donc toujours en équilibre chimique avec leur environnement au cours de leur circulation (sauf création locale et très temporaire de fractures lors de brefs épisodes de déformation au cours desquels la plus petite des contraintes principales se trouve temporairement abaissée) aient pu occasionner des échanges de matières sur de grandes distances ; l'observation des roches métamorphiques au-dessus du domaine d'anatexie montre d'ailleurs qu'aucun apport ou départ important de constituants autres que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  ne s'est produit de façon appréciable dans ce domaine. Même à la traversée de niveaux chimiquement très contrastés, on n'observe rien d'autre que des bordures de réaction symétriques centimétriques à décimétriques tout au plus, telles que la diffusion dans un milieu aqueux stationnaire est susceptible de les produire. Nous concluons qu'à part l'ouverture locale et rapide de fractures, avec chute brutale de pression et flux rapide d'eau à partir de l'environnement, qui peut produire des veines d'exsudation où se concentrent et cristallisent éventuellement avec des formes ou des compositions et associations minéralogiques particulières certains constituants de l'encaissant (veines d'exsudation, Ramberg, 1952, Laffitte, 1957), ce processus est trop lent pour permettre des transports de matière se distinguant de façon appréciable des phénomènes de diffusion dans la phase fluide.

Notons au passage que le processus inverse de réhydratation ou recarbonatation ne se produit généralement pas à température décroissante, la quantité d'eau disponible dans les roches métamorphiques étant tout à fait insuffisante. Ce phénomène tendant à abaisser la pression, aucune fracturation ni augmentation de perméabilité selon le processus décrit dans les conditions progrades (c'est-à-dire à température croissante) n'est possible. L'abaissement de la pression d'eau produit par les réactions rétrogrades (même si celles-ci n'affectent qu'une fraction apparemment négligeable de la roche), entraîne une chute de la densité de la phase fluide et rend celle-ci totalement inefficace comme milieu d'échange dans le métamorphisme. Telle est probablement l'explication de la rareté des transformations rétrogrades dans le métamorphisme régional. Ces transformations, lorsqu'elles apparaissent, ne se manifestent que de façon assez locale et dans des conditions de température assez délimitées, ce qui traduit probablement l'intervention d'une source d'eau locale, fortuite et temporaire.

Cependant un autre phénomène peut intervenir dans les roches de composition favorable à partir d'un certain degré de métamorphisme : c'est la fusion partielle ou anatexie. Ce phénomène absorbe de l'eau.

Une constatation essentielle doit ici être prise en considération : très souvent, dès que l'on pénètre dans le domaine d'anatexie, la quantité de matière liquide qui s'est développée paraît, d'après les aspects de

« migmatites » observés, avoir été importante. Ce développement brutal de l'anatexie n'est pas compatible avec la quantité d'eau disponible localement dans les pores ou les minéraux hydratés (en général guère plus de 1 % à ce degré de métamorphisme). L'eau nécessaire, compte tenu de ce qui a été noté à propos de la perméabilité, ne peut venir des terrains sus-jacents. D'ailleurs, l'anatexie s'accompagne fréquemment de la formation de veines granitiques (dites périanatectiques) dans les terrains sus-jacents, alors que la chute de pression d'eau qui accompagnerait une migration de l'eau vers le domaine anatectique exclurait vraisemblablement une fracturation de l'encaissant. Nous concluons que l'eau qui permet le développement de l'anatexie est apportée *per ascensum*. Les modifications de composition isotopique de l'oxygène dans les domaines anatectiques (Shieh *et al.*, 1974) témoignent d'ailleurs de l'origine profonde (probablement du manteau) de cette eau.

Lorsque des magmas hydratés, qu'il s'agisse de granitoïdes intrusifs ou de domaines anatectiques, commencent à cristalliser, une quantité d'eau importante est libérée et la pression de cette eau, qui dispose de peu de place dans les pores, s'élève progressivement (Morey, 1922) jusqu'au voisinage de la pression solide, permettant très rapidement la fracturation de l'encaissant. Le refroidissement et la cristallisation de domaines magmatiques de ce genre, très étendus et dans un environnement lui-même en voie de refroidissement lent, est extrêmement progressif. Dans ces conditions, se trouvent libérés pendant de très longues périodes (de l'ordre de grandeur du temps nécessaire à la cristallisation) des fluides de composition initiale quasi constante, avec localement un flux assez important, parce que canalisé dans quelques fractures ouvertes. On conçoit que ces fluides constamment renouvelés aient une capacité très importante d'imposer les conditions chimiques qui règnent en leur sein aux roches qu'ils traversent à relativement haute température, donc dans des conditions où les réactions chimiques sont assez faciles et rapides. Ces fluides sont probablement parmi les plus importants véhicules des apports métasomatiques à grande échelle en milieu métamorphique.

Une autre source de telles circulations importantes de fluides existe dans le cas des intrusions magmatiques en milieu relativement froid. Il s'agit des fluides des pores du milieu encaissant, dont la pression s'élève sous l'effet de l'élévation de température au voisinage de l'intrusion, si bien que par un mécanisme déjà décrit, la perméabilité peut devenir appréciable. Ces fluides, du fait des différences de température développées dans les roches, peuvent être animés de mouvements de convection. La trace de ces fluides connés et de leur mélange éventuel avec les fluides magmatiques a été clairement reconnue dans des contacts à relativement faible profondeur (porphyres cuprifères entre autres) par les caractères isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène qu'ils ont imposés au milieu dans lequel ils ont circulé (Taylor, 1974). Leur rôle dans des intrusions à plus grande profondeur est mal connu. Du fait de la porosité réduite et des différences de température relativement faibles entre encaissant et intrusions, il pourrait être moins important (Taylor *et al.*, 1977).

### III. MÉTASOMATOSE DE DIFFUSION ET MÉTASOMATOSE DE PERCOLATION.

Il résulte de ce qui précède que, dans l'étude des transformations chimiques des minéraux en présence d'une phase fluide aqueuse (dites selon les cas métamorphiques ou hydrothermales), nous devons considérer a priori deux cas :

— la phase fluide n'est animée d'aucun mouvement, ou bien,

— elle se déplace par rapport à la trame solide.

Dans le premier cas, les échanges chimiques se font par diffusion dans la phase aqueuse. Cette diffusion peut en principe apparaître dès que l'un des facteurs physiques contrôlant l'équilibre présente des variations dans l'espace, et ceci pour tout constituant susceptible d'être effectivement échangé entre les phases solides et la phase fluide. Ainsi un rôle a été attribué aux variations de la force de gravité selon la verticale par Ramberg (1952), Shimazu (1958, 1961), à titre d'hypothèse aux variations du potentiel électrique par Laffitte (1957). Mais la réalité de ces effets n'a jamais été démontrée de façon convaincante. Des variations de pression ont également été invoquées par Ramberg (1952) et Laffitte (1957). L'un des exemples auxquels se réfèrent ces auteurs est celui des veines de ségrégation. A vrai dire, sans exclure complètement que leur explication puisse être valable dans certains cas, le caractère de fractures ouvertes de ce type de veines suggère plutôt un transport de matière lié à un mouvement de la phase fluide vers ces fractures. Plus significatives sont peut-être les différenciations minéralogiques entre le clivage de fracture de certains schistes et les microlithons, ou entre les lits successifs dans les gneiss lités, car dans ce cas il n'y a jamais apparition de fractures ouvertes, les plans considérés étant, lors de leur développement, perpendiculaires à la plus grande des contraintes principales (Autran *et al.*, 1975). Un transport par diffusion, sous l'effet de différences dans les températures, a également été souvent invoqué (Laffitte, 1957 ; Schott, 1973), mais il ne peut être efficace que si ces gradients sont forts, c'est-à-dire essentiellement dans les contacts de roches ignées. Or nous avons vu que l'intrusion de roches ignées à haute température dans les terrains métamorphiques, tend à accroître la pression fluide de façon considérable et, par des phénomènes de micro- et macrorupture, augmente la perméabilité et entraîne souvent des mouvements de convection de la phase fluide. Cette éventualité limite vraisemblablement beaucoup le rôle de la thermodiffusion. Cette revue des principales causes possibles de diffusion dans les phénomènes de métamorphisme suggère ainsi que les variations des facteurs physiques de l'équilibre ne jouent qu'un rôle très subordonné, soit que les gradients soient trop faibles, soit, lorsqu'ils sont importants, que leur développement s'accompagne de mouvements de la phase fluide plus ou moins intrinsèquement liés au processus. En d'autres termes, le seul phénomène à considérer en première approximation dans les échanges par diffusion est la diffusion chimique pure, c'est-à-dire causée simplement par l'existence dans la phase fluide de gradients du potentiel chimique ou de l'activité de certains constituants.

Notons cependant au passage que des transformations chimiques importantes à l'échelle du millimètre ou même du centimètre apparaissent localement dans les roches métamorphiques là où poussent des porphyroblastes, minéraux de grande taille relativement au fond plus finement cristallisé de la roche, au détriment duquel ils se développent par remplacement. Le développement de grenats, staurotides, andalousites, cordiérites centimétriques dans des micaschistes à grain inframillimétrique constitués de quartz, de muscovite et de plagioclase et biotite subordonnés en est un exemple familier. Les causes de ce phénomène sont soit une tension de surface élevée entre ce type de minéral et le reste de la roche, soit l'apparition d'un nombre de germes très restreint dans certaines conditions particulières de métamorphisme. La première interprétation est la seule possible dans le cas où les porphyroblastes représentent la matière regroupée d'un minéral en petits cristaux à un stade antérieur du développement de la roche (cas du développement de porphyroblastes d'albite dans des métashales à tendance plus ou moins grauwackeuse ou dans des métagrauwackes par exemple). Par contre, le développement de porphyroblastes extrêmement pocillitiques ou squelettiques ne représente qu'une faible diminution de la surface de contact par rapport aux petits cristaux dispersés et s'interprète sans doute mieux par la présence d'un petit nombre de germes (exemple : dans la zone de la cordiérite de l'Agly, porphyroblastes de ce minéral, dans les dolomies de Holkol (Corée du Nord) porphyroblastes de Kotoïte (Watanabé, 1943), etc.). Ces phénomènes peuvent encore être décrits comme diffusion, mais sous l'effet de forces que l'expression classique de l'énergie libre de Gibbs (dont le minimum détermine en principe l'état d'équilibre chimique) ne prend pas en compte.

Lorsque la phase fluide est en mouvement par rapport à la charpente solide, les effets observés dépendent naturellement de la vitesse d'écoulement (ou de percolation) du fluide comparée aux vitesses moyennes des constituants dans la diffusion chimique. Si le fluide est lent par rapport à la diffusion, seul s'observera le phénomène de diffusion et le mouvement du fluide ne laissera pratiquement aucune trace reconnaissable, sauf peut-être sous forme d'un épaississement des zones de réactions vers l'aval et d'un amincissement vers l'amont. Si l'on considère des vitesses d'écoulement du fluide un peu plus grandes, du même ordre que les vitesses de diffusion par exemple, si l'on dispose de marqueurs non affectés par la diffusion (en général minéraux accessoires tels que l'apatite, l'allanite ou les minéraux de titane par exemple), on pourra voir cette dissymétrie s'accroître à tel point qu'il n'y ait de zone de réaction que d'un côté du contact initial entre les milieux réagissants.

Si maintenant la vitesse d'écoulement du fluide est beaucoup plus élevée que les vitesses de diffusion, la même ligne de raisonnement semblerait suggérer que la zone de réaction puisse être entraînée très loin de l'ancien contact entre milieux chimiquement incompatibles, pour peu que les réactions entre roches percolée et fluide percolant tendent à être complètes.

En réalité, cette idée de l'existence de toute une série de processus intermédiaires entre deux termes

extrêmes qui seraient la diffusion et l'infiltration pures, ne résiste pas à l'analyse, du moins lorsque la vitesse de percolation est élevée. Il faut en effet remarquer que les phénomènes de diffusion et de percolation sont essentiellement différents, ne serait-ce que parce que dans le premier cas l'influence des deux milieux est réciproque alors que, dans le second, l'influence du milieu aval ne saurait remonter vers l'amont.

On pourrait cependant penser que, dans la phase fluide en cours de percolation, la diffusion impose des variations progressives des potentiels et activités chimiques des différents constituants, se traduisant dans la roche par des zones décalées certes, mais assez comparables aux zones de réaction produites par la diffusion. L'une des principales clés de l'analyse des phénomènes métasomatiques réside dans le fait que, d'une façon apparemment paradoxale, cette idée, qui paraît relever du bon sens intuitif, est fautive. Dès que le processus de percolation est suffisamment prédominant, le phénomène de diffusion ne joue plus aucun rôle. La raison en est que les interactions entre la solution et le milieu solide ont, au niveau des fronts de réaction, des effets absolument prépondérants qui s'opposent à l'établissement d'un régime de diffusion (section VIII). Le propre de la métasomatose d'infiltration est de développer des états de déséquilibre chimique qui se perpétuent dans le temps, tant que persiste le phénomène. De ce point de vue, la métasomatose d'infiltration s'oppose complètement à la métasomatose de diffusion.

Pour bien mettre en évidence ces contrastes, nous devons établir les équations de transport des deux phénomènes, ce qui suppose d'abord une analyse thermodynamique correcte à l'échelle locale.

#### IV. LES RÉACTIONS EN SYSTÈME OUVERT ET L'HYPOTHÈSE DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE LOCAL.

Comme nous l'avons vu plus haut, les systèmes auxquels nous nous intéressons dans l'étude du métamorphisme sont rarement des systèmes fermés. Ils se caractérisent en particulier par un départ progressif de  $H_2O$  et de  $CO_2$ , mais bien d'autres constituants peuvent également dans certains cas (qualifiés de transformations métasomatiques) se trouver ajoutés ou enlevés en proportion variable. Dans ces conditions, les critères de l'équilibre chimique en système fermé (minimum de  $G$ , énergie libre de Gibbs du système, si l'on raisonne à  $P$  et  $T$  constants, ou de  $F$  énergie libre de Helmholtz si l'on raisonne à  $V$  et  $T$  constants) ne peuvent généralement pas être utilisés.

On remarquera, en particulier, que le système n'est pas défini. Considérons par exemple un certain volume de roche dont les limites sont repérées par rapport aux minéraux qui constituent la trame solide : si la phase fluide percole, les limites du système dans cette phase fluide ne peuvent pas être définies.

Une solution élégante (Thompson, 1955) consiste à considérer le système constitué par les seules phases solides, mais, dans ce cas, la composition du système, sa masse etc. varient dans le temps. Il s'agit donc d'un système ouvert.

Avant les travaux de Korzhinskii, certains auteurs



avaient proposé de se débarrasser de ces difficultés théoriques en considérant que, même si certaines parties de la roche avaient changé de composition au cours du métamorphisme, il n'était pas déraisonnable de penser que, ces changements une fois terminés, les minéraux résultants dans les zones modifiées et dans leur voisinage avaient continué à coexister sans réagir entre eux et que, par conséquent, on pouvait admettre que l'équilibre thermodynamique s'était établi dans les roches modifiées sous les conditions finales P et T par exemple, comme si la composition initiale avait été identique à la composition finale. Cette façon d'aborder le problème, que nous désignerons par la suite sous le nom de « pseudo-isochimique », présente, a priori et de toute évidence, un inconvénient majeur : elle ne permet pas d'aborder l'étude du processus d'évolution puisqu'elle ignore volontairement le problème. Nous verrons plus loin qu'elle est de plus essentiellement fautive dans un cas très important : celui des contacts entre zones adjacentes dans les colonnes métasomatiques de percolation.

Korzhinskii (1970) au contraire aborde directement le problème des relations entre les solutions et les phases solides en introduisant l'hypothèse fondamentale de l'équilibre chimique local en ces termes : « Tout processus métasomatique est, considéré dans son ensemble, irréversible. Ceci n'exclut pas cependant que certaines relations d'équilibre soient vérifiées. Si la percolation des solutions ou la diffusion des constituants se produit de façon assez lente comparée à la vitesse à laquelle l'équilibre s'établit entre les solutions dans les pores et les minéraux qui sont en contact avec celles-ci, un « équilibre local » peut s'établir en chaque petite partie considérée individuellement d'un système métasomatique qui, dans son ensemble, n'est pas à l'équilibre. »

En réalité interviennent, dans cette hypothèse, deux idées différentes qu'il convient de traiter séparément. Pour les distinguer, il est nécessaire de faire appel à l'une des hypothèses fondamentales de la thermodynamique des phénomènes irréversibles et de rappeler deux définitions. L'hypothèse (De Groot, 1952, Prigogine, 1955) est la suivante : dans tout système, à l'exception des systèmes extrêmement éloignés de l'état d'équilibre, avec des vitesses d'évolution extrêmement élevées, qui ne nous intéressent pas en géologie, tous les paramètres intensifs habituels de la thermodynamique, température T, pression P, volume molaire  $v$ , entropie molaire  $s$ , énergie interne molaire  $u$ , enthalpie molaire  $h$ , énergies libres molaires  $g$  et  $f$ , potentiels chimiques  $\mu_j$ , degrés d'avancement des réactions  $\xi$ , sont définis et sont liés par les relations rigoureuses :

$$\begin{aligned} du + Pd v - T ds - \sum_j \mu_j dn_j &= 0 \\ dg - v dP + s dT - \sum_j \mu_j dn_j &= 0 \\ \text{etc...} \end{aligned}$$

l'expression du déséquilibre n'apparaissant — si l'on excepte les cas de déséquilibre chimique — que si l'on somme les contributions des systèmes infinitésimaux sur un volume fini. (Dans ces équations, les  $dn_j$  en

nombre de moles par mole sont relatifs soit aux échanges entre le système local et l'extérieur, soit aux transformations chimiques à l'intérieur du système local.) Voici les deux définitions : on désigne comme *uniforme* tout système fini dans lequel les variables d'état ont à tout instant les mêmes valeurs en tous points et comme *continu* tout système qui ne vérifie pas cette condition, mais ne comporte aucune barrière interne susceptible de maintenir une discontinuité d'une ou plusieurs des variables d'état (comme ce serait le cas pour un système *osmotique*). Les deux idées contenues dans le texte de Korzhinskii cité plus haut peuvent, compte tenu de ces définitions, être formulées séparément de la façon suivante :

a) Dans un système ouvert uniforme, il est possible par des méthodes convenables d'exprimer l'équilibre thermodynamique entre le système et son environnement ;

b) dans un système ouvert continu, il est possible de définir un équilibre chimique « mosaïque » qui, pourvu qu'on se limite à l'échelle locale, s'exprimera comme dans a.

Pour aborder le premier de ces deux points, Korzhinskii introduit la notion de constituant parfaitement mobile qu'il oppose à celle de constituant *inerte* : un constituant *parfaitement mobile* est un constituant dont le potentiel chimique (ou l'activité, ou la fugacité) est déterminé de l'extérieur du système. Les constituants qui ne remplissent pas cette condition, c'est-à-dire qui interviennent dans l'expression de l'équilibre par leur quantité dans le système, sont dits *inertes*, même si cette quantité varie dans le temps. Alors que les potentiels chimiques des constituants entièrement mobiles sont des facteurs de l'équilibre imposés au système au même titre que la température et la pression, ceux des constituants inertes sont déterminés par leurs abondances relatives dans le système et les équations d'équilibre entre phases.

Pour traiter ce type d'équilibre, Korzhinskii (1959, 1965) introduit une fonction thermodynamique particulière  $G_j$ , déduite de l'énergie interne  $U$  par une transformation du même type que celle qui fait passer de l'énergie interne  $U$  à l'énergie libre de Gibbs  $G$ , mais dans laquelle toutes les variables imposées de l'extérieur T, P et les potentiels chimiques  $\mu_j$ , des constituants parfaitement mobiles interviennent de la même façon que T et P dans le passage de  $U$  à  $G$ . (Dans les textes de Korzhinskii, cette fonction est notée  $G_o$ , mais cette notation n'est pas sans inconvénients.) Si nous désignons symboliquement par  $i$  les constituants inertes et par  $j$  les constituants parfaitement mobiles :

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ G_j &= U + PV - TS - \sum_i \mu_i n_i \\ &= G - \sum_j \mu_j n_j = \sum_i \mu_i n_i \end{aligned}$$

$G_j$  est introduit pour déterminer l'état d'équilibre à P, T,  $\mu_j$  constants. Dans cet état  $G_j$  est minimum.

En réalité, l'introduction de cette nouvelle fonction n'apporte rien. Considérons en effet la réaction chimique en système ouvert :



dans laquelle A et B désignent des ensembles de phases solides contenant respectivement  $n_j^A$  et  $n_j^B$  moles du constituant parfaitement mobile  $j$  dont  $n$  moles passent du milieu extérieur dans le système.

$$n_j^A + n = n_j^B \quad (2)$$

Soit  $j'$  un autre constituant parfaitement mobile, mais dont le nombre de moles ne varie pas dans la réaction considérée.

$$n_{j'}^A = n_{j'}^B \quad (3)$$

Exprimons  $\Delta G_j$  dans la transformation (1) :

$$\begin{aligned} G_j^A &= G^A - n_j^A \mu_j^A - n_{j'}^A \mu_{j'}^A \\ G_j^B &= G^B - n_j^B \mu_j^B - n_{j'}^B \mu_{j'}^B \end{aligned}$$

d'où, compte tenu de (2) et (3) :

$$\begin{aligned} \Delta G_j &= G_j^B - G_j^A = G^B - G^A - n \mu_j \\ &= G^B - (G^A + n \mu_j) = \Delta G \end{aligned}$$

Si par exemple le constituant  $j$  est susceptible de former une phase vapeur indépendante ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , etc.) on reconnaît la dernière égalité comme l'expression classique de la variation d'énergie libre de Gibbs en système fermé dans une réaction chimique entre plusieurs phases solides et une phase fluide

$$\begin{aligned} \Delta G &= G^B - (G^A + n \mu_j^0 + nRTLnf_j) \\ &= \Delta G^0 - nRTLnf_j \end{aligned}$$

ou dans un échange osmotique dans lequel les deux milieux seraient l'un l'ensemble des phases solides, l'autre la phase fluide aqueuse.

Les fonctions  $G_j$  apparaissent tout à fait inutiles puisque  $\Delta G_j = 0$  est strictement équivalent à  $\Delta G = 0$ . Ce type d'équation intervient de façon très classique dans le domaine des Sciences de la Terre (Kern *et al.*, 1964) dans tous les problèmes de libération de constituants volatils : oxydation (Garrels *et al.*, 1965), déshydratation (Thompson, 1955), décarbonatation, désulfuration (Holland, 1959, 1965) etc. Le traitement des constituants parfaitement mobiles qui ne sont pas volatils est formellement identique (par exemple dans le cas de  $SiO_2$  : Miyashiro, 1960), les les fugacités se trouvant remplacées par les activités en solution.

Ainsi l'expression de l'équilibre thermodynamique entre un système ouvert uniforme et son environnement ne présente aucune difficulté particulière.

En ce qui concerne le second point, une certaine ambiguïté persiste dans les écrits de Korzhinskii car il ne distingue pas, au moins dans la terminologie utilisée, les notions d'équilibre chimique et d'équilibre thermodynamique. Ainsi il écrit (1959) : « considérons d'abord un système stationnaire avec un flux de diffusion de chaleur et de matière (...). Divisons ce système en domaines élémentaires suffisamment petits pour qu'à l'intérieur de chaque domaine, les variations des paramètres intensifs puissent être négligées. Chaque domaine élémentaire sera donc caractérisé par une température constante et par des valeurs constantes des potentiels chimiques des constituants qui diffusent. Parce que le système est stationnaire, il peut arriver que, dans chacun des domaines élémentaires ainsi définis, l'équilibre thermodynamique soit réalisé, c'est-à-dire qu'une relation définie entre tous les pa-

ramètres soit établie. Le système qui n'est pas en équilibre dans son ensemble est en équilibre dans chaque domaine élémentaire. On peut décrire un tel système comme dans un état d'équilibre mosaïque. »

Il est manifeste que ce qui est décrit comme caractérisé par « une relation définie entre tous les paramètres » n'est pas un équilibre thermodynamique mais un *équilibre chimique local*. Il ne peut s'agir d'un véritable équilibre thermodynamique parce que la diffusion de matière dans un gradient de température et/ou de potentiel chimique implique une production d'entropie par diffusion non nulle à l'intérieur de chaque système élémentaire  $\sigma_{diff} = \left(\frac{ds_i}{dt}\right)_{diff} > 0$  (De Groot, 1952).

L'équilibre chimique correspond au contraire à une production d'entropie liée aux réactions chimiques

$$\sigma_{chim} = \left(\frac{ds_i}{dt}\right)_{chim} \text{ nulle dans chaque système élé-}$$

mentaire. Ces deux termes  $\sigma_{diff}$  et  $\sigma_{chim}$  sont indépendants en vertu du principe de symétrie de Curie car leurs causes ont un caractère tensoriel différent : gradient de température ou de potentiel chimique dans la diffusion (donc vecteur), affinité dans le cas des réactions chimiques (donc scalaire). C'est cette circonstance qui justifie l'hypothèse de Korzhinskii selon laquelle l'équilibre chimique local peut être atteint en tous points dans le phénomène de diffusion : « Le concept d'équilibre mosaïque peut être étendu à certains systèmes non stationnaires (...). Si le processus d'évolution des variables d'état est plus lent que celui qui conduit vers l'équilibre [chimique], celui-ci tendra à s'établir dans chaque domaine élémentaire (...). Un tel système qui est hors d'équilibre dans son ensemble et subit des transformations irréversibles et non stationnaires peut ainsi, dans certains cas, être en équilibre [chimique] dans chaque domaine élémentaire considéré séparément ; en d'autres termes, il peut être dans un état d'équilibre [chimique] mosaïque. »

Cet état d'équilibre chimique mosaïque est en fait postulé systématiquement dans tous les développements de Korzhinskii sur les phénomènes d'échanges de matière dans les roches métamorphiques. Nous n'avons aucun moyen direct d'apprécier la validité de cette hypothèse fondamentale. Ce n'est que l'adéquation des conséquences qui s'en déduisent logiquement et des faits observés qui peut nous permettre d'en juger. Notons cependant que les métallurgistes, dans l'étude de la diffusion, admettent également que l'équilibre local est réalisé « c'est-à-dire que la nucléation des phases intermédiaires est instantanée, et que les concentrations aux interfaces ont atteint leurs valeurs d'équilibre à travers tout le domaine affecté par la diffusion » (Kirkaldy *et al.*, 1963). Des déviations peuvent exister dans le domaine expérimental pour des durées courtes, mais elles disparaissent en général au bout d'un certain temps.

## V. RÉDUCTION PAR LES ÉCHANGES CHIMIQUES DU NOMBRE DES PHASES ASSOCIÉES.

Nous venons de voir que dans tout système l'équilibre chimique local (en particulier l'équilibre local entre phases) peut être entièrement décrit par la mé-

thode de Gibbs. Il en résulte que la Règle des phases de Gibbs est applicable aux systèmes subissant une métasomatose, pourvu que l'équilibre chimique local soit réalisé.

Toutefois le caractère parfaitement mobile de certains constituants entraîne fréquemment une réduction du nombre des phases associées. Avant de considérer le cas général, nous donnerons deux exemples permettant de se rendre compte concrètement des mécanismes qui interviennent pour produire cet effet, que la Règle des phases de Korzhinskii, que nous donnerons ensuite, décrit de façon très abstraite.

#### Exemple 1.

Une roche percolée par une solution contient initialement un minéral formé par le constituant  $j$  seul, par exemple  $\text{SiO}_2$ .

Si la concentration de  $\text{SiO}_2$  dans la solution qui pénètre dans la roche est inférieure à la concentration de saturation correspondant à la phase quartz, ce minéral va progressivement passer en solution, jusqu'à disparaître complètement de la roche. Le nombre de phases solides diminue d'une unité en même temps que l'équilibre chimique s'établit avec  $\mu_{\text{SiO}_2}$  fixé de l'extérieur, dans le cas particulier, par des équilibres établis en amont de la roche étudiée.  $\text{SiO}_2$ , lorsque le quartz disparaît, devient un constituant parfaitement mobile. Par contre, tant qu'il reste du quartz dans la roche, la concentration en solution est fixée au niveau de saturation.  $\mu_{\text{SiO}_2}$  est ainsi déterminé par une circonstance intérieure au système et  $\text{SiO}_2$  est un constituant inerte dans la terminologie de Korzhinskii.

Si, par contre, la concentration de  $\text{SiO}_2$  dans la solution qui pénètre dans la roche est égale à la concentration de saturation, il ne se passe rien. Mais il faut remarquer que, dans ce cas,  $\mu_{\text{SiO}_2}$  dans la solution est et reste à un niveau entièrement défini en accord avec une circonstance interne au système formé par les phases solides (présence de quartz) lorsque la température et la pression sont fixées.  $\text{SiO}_2$  n'est donc pas, dans ce cas particulier, un constituant parfaitement mobile au sens de Korzhinskii.

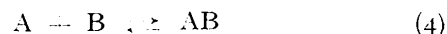
#### Exemple 2.

Considérons deux constituants A et B susceptibles de former une phase de composition intermédiaire AB. Soit X la fraction molaire de B.

En système fermé, pour toute valeur arbitraire de X, deux phases sont associées :  $A + AB$  si  $X < 0,5$ ,  $AB + B$  si  $X > 0,5$ . Ce n'est que pour les valeurs discrètes 0, 1/2 et 1 de X qu'une seule phase est présentée dans le système chimique (A, B).

En système ouvert, la situation est très différente. Considérons une roche percolée par une solution, contenant initialement les deux phases minérales A et B. Supposons que, dans les circonstances particulières du problème, A soit très peu soluble, ce qui signifie que  $\mu_A$  peut s'établir à un niveau élevé même si la concentration de A en solution reste très faible. A est alors un constituant inerte s'il est présent en abondance dans la roche. Supposons que B soit nettement plus soluble, en d'autres termes qu'un niveau élevé de potentiel chimique corresponde à une concentration

forte en solution. Si les phases A et AB sont associées et si P et T sont fixés, l'équation d'équilibre :



impose à  $\mu_B$  un niveau déterminé  $\mu'_B = G_{AB} - G_A$ , auquel correspond une concentration  $C'_{Br}$  dans la phase fluide.

Si la concentration de B dans la solution qui pénètre dans la roche est  $C^1_{Br}$  inférieure à  $C'_{Br}$  le potentiel chimique correspondant  $\mu^1_B$  est inférieur à  $\mu'_B$ , et la phase AB est instable dans une telle solution (fig. 1).

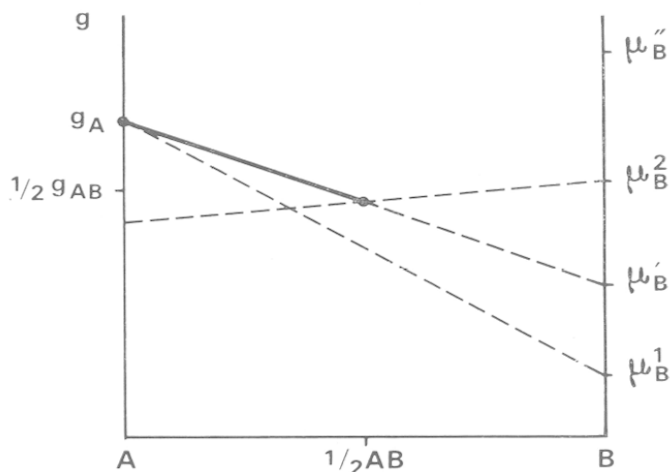


FIG. 1. — Réduction par des échanges chimiques du nombre des phases associées. Exemple 2.

AB tend à passer en solution de façon incongruente selon l'équation (4) fonctionnant de droite à gauche, jusqu'à disparaître complètement de la roche. Tant qu'il n'a pas disparu, sa coexistence avec A impose à la solution un potentiel  $\mu'_B$  fixé de l'intérieur du système par la présence de l'association minérale  $A + AB$ ; le constituant B est inerte. Lorsque la phase AB a complètement disparu par lessivage de B, le potentiel chimique de B s'établit au niveau  $\mu^1_B$  fixé en amont de la roche qui nous intéresse sur le trajet de percolation, donc de l'extérieur du système, et le constituant B est devenu parfaitement mobile en même temps que la phase AB achevait de disparaître.

Si maintenant le potentiel chimique de B dans le fluide à l'entrée dans la roche est établi dans le fluide à un niveau  $\mu^2_B > \mu'_B$ , le minéral A est instable dans une telle solution (fig. 1). Il tend à disparaître par réaction de A avec B en solution pour donner la phase AB, selon l'équation (4) fonctionnant de gauche à droite. Tant qu'il n'a pas disparu complètement, sa coexistence avec AB impose à la solution le potentiel  $\mu'_B$  et B est un constituant inerte. A partir du moment où la réaction est complète, le potentiel de B s'établit au niveau  $\mu^2_B$  déterminé de l'extérieur et B est un constituant parfaitement mobile.

Éventuellement, si le milieu amont est saturé par rapport au constituant B, il en est de même dans la roche considérée, après réaction complète de la phase A. La phase B ne précipite pas nécessairement pour autant. Cependant, une légère modification des conditions

imposées au système peut amener une sursaturation. Dans ce cas, le minéral B précipite et le constituant B est cette fois encore inerte. Nous voyons que, selon les cas, la fixation de  $\mu_B$  au niveau  $\mu''_B$  correspondant à la saturation peut ou non correspondre à l'apparition d'une phase supplémentaire (dite « minéral précipité » dans la terminologie de Korzhinskii). Ainsi, en système ouvert, la fixation de  $\mu_B$  à un niveau arbitraire (donc  $\neq \mu'_B$  et  $\mu''_B$ ) entraîne dans tous les cas la réduction du nombre des phases à l'unité dans le système chimique (A, B). Ce n'est que pour les deux valeurs discrètes  $\mu'_B$  et  $\mu''_B$  du potentiel chimique de B que deux phases peuvent se trouver associées.

La Règle des phases de Korzhinskii généralise cette conclusion. Le nombre de constituants indépendants étant  $c$  et le nombre de facteurs physiques  $f$  (en général on admet  $f = 2$ , par exemple température et pression), le nombre de variables à prendre en considération pour caractériser l'état du système est  $c + f$  (parmi lesquelles, si le système comporte une seule phase,  $c + f - 1$  sont indépendantes). Chaque phase équivaut à une relation (par exemple du type relation de Gibbs-Duhem) indépendante entre ces variables indépendantes. La variance, c'est-à-dire le nombre maximum  $v$  de conditions qu'il est possible d'imposer de l'extérieur au système sans changer le nombre  $\varphi$  des phases associées, vérifie la relation  $v + \varphi = c + f$  dite Règle des phases de Gibbs.

Il importe de bien comprendre ce que représente la variance  $v$  dans les conditions du métamorphisme. C'est la somme de deux nombres  $v = q + v'$ , le premier,  $q$ , désignant le nombre de variables d'état dont la valeur est imposée au système de l'extérieur,  $v'$  désignant le nombre de degrés de liberté du système dans les conditions imposées de l'extérieur et sans modification du nombre des phases associées.

$$q + v' + \varphi = c + f \quad (5)$$

Dans le cas du métamorphisme topochimique (système fermé), en général les  $f$  facteurs physiques (en général T, P) et eux seuls sont contrôlés de l'extérieur, donc comptés dans  $q$  et par suite :

$$v' + \varphi = c$$

Ce que l'on peut traduire en disant que le nombre maximum de phases, lorsque les divers facteurs physiques sont fixés à des niveaux arbitraires, est égal au nombre de constituants indépendants (y compris  $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc.). C'est la Règle des phases minéralogiques de Goldschmidt.

Dans le cas des transformations impliquant des changements de composition chimique (système ouvert), soit  $m$  le nombre de constituants parfaitement mobiles et  $c - m = i$  le nombre des constituants inertes,  $q = m + f$  en général, d'où :

$$m + v' + \varphi = c$$

ou, si l'on préfère :

$$v' + \varphi = i$$

Le nombre maximum de phases possibles dans un tel système lorsque les facteurs physiques sont fixés à des niveaux arbitraires est donc égal au nombre des

constituants inertes : c'est la Règle des phases de Korzhinskii.

Il peut être utile de distinguer la phase fluide aqueuse des phases solides, d'une part parce qu'elle peut se trouver sous une pression  $P_f \neq P_s$ , d'autre part parce qu'elle ne laisse pas de trace et donc n'est généralement pas décomptée dans les examens pétrographiques. Il est même possible que, dans certaines roches, elle ait été complètement absente (Fonteilles *et al.*, 1968 c), la pression d'eau étant inférieure à la pression de saturation et la roche contenant en équilibre des phases à des degrés divers d'hydratation (Yoder, 1952). Soit  $\varphi'$  le nombre de phases solides :

a) Si  $P_f \neq P_s$  le plus simple est de considérer que le système est ouvert et ne comprend que les phases solides, et que  $H_2O$  est un constituant parfaitement mobile dans ce système, soumis à une condition chimique imposée de l'extérieur ( $\mu_{H_2O}$  fixé) d'où :

$$\varphi = \varphi' \text{ et } q \geq 1$$

Si le système n'est pas réellement ouvert (eau piégée dans les pores),  $q = 1$  et :

$$v' + \varphi' = i = c - 1$$

S'il est ouvert :  $v' + \varphi' = i$  sans autre spécification. Si nous désignons par  $i'$  le nombre de constituants inertes autres que l'eau, dans les deux cas :  $i = i'$  et  $v' + \varphi' = i'$ .

b) Si  $P_f = P_s$  la règle des phases s'applique sous sa forme habituelle en système fermé :

$$v' + \varphi = c$$

ou, si l'on préfère, puisque  $\varphi' = \varphi - 1$  :

$$v' + \varphi' = c - 1$$

en système ouvert :

$$v' + \varphi = i$$

Mais dans ce cas l'eau n'est pas comptée comme constituant parfaitement mobile puisque  $\mu_{H_2O}$  est déterminé par les  $f$  facteurs physiques et les  $c - 1$  autres potentiels chimiques ; ainsi  $i' = i - 1$  et dans ce cas encore :

$$v' + \varphi' = i'$$

Nous arrivons ainsi à la forme suivante de la règle des phases, valable dans tous les cas dans les terrains profonds : la somme du nombre  $v'$  de degrés de liberté du système autres que les conditions imposées de l'extérieur et du nombre  $\varphi'$  de phases autres que la phase aqueuse est égale au nombre  $i'$  des constituants inertes autres que  $H_2O$ .

La principale conséquence de cette règle est que, si l'équilibre chimique est réalisé, une réduction du nombre des phases minérales associées est à attendre dans les zones affectées par la métasomatose, dans la mesure où celle-ci a pour effet le passage de certains constituants à l'état parfaitement mobile.

Dans la métasomatose de percolation (cf. exemple 2 ci-dessus) une solution constamment renouvelée impose le potentiel chimique des constituants qu'elle apporte à son environnement, dans la mesure où ces constituants sont suffisamment solubles dans cette phase fluide. Ces constituants sont donc parfaitement

mobiles dans la métasomatose d'infiltration, pour peu que le potentiel chimique dans la solution pénétrant dans la roche soit suffisamment différent de celui qui s'était établi dans la roche avant percolation par ces solutions agressives.

Par contre, les constituants peu solubles, c'est-à-dire dont le potentiel chimique varie très rapidement pour de faibles variations de la concentration, voient leur concentration d'équilibre déterminée par la minéralogie de la roche percolée, pour peu qu'ils aient dans cette roche une certaine abondance. En effet, la roche constitue dans ce cas à leur égard une réserve quasi inépuisable et même le renouvellement constant des solutions sur de longues périodes ne peut amener les réactions de passage de ces constituants en solution à être complètes.

Ainsi la mobilité des constituants dans la métasomatose de percolation peut être considérée comme résultant de l'agressivité des solutions à l'égard des roches percolées, c'est-à-dire très largement des incompatibilités chimiques entre le milieu amont (avec lequel les solutions sont en équilibre au départ) et le milieu percolé.

Ces solutions agressives, en réagissant chimiquement avec l'encaissant, tendent à s'appauvrir en certains constituants, qui avaient un potentiel chimique inférieur à celui qu'elles tendent à imposer, et à s'enrichir en certains autres, dont le potentiel chimique était plus élevé dans la roche que dans les solutions incidentes. Il en résulte que, si elles tendent à adapter la roche à leur chimisme (du moins en ce qui concerne les constituants parfaitement mobiles à l'entrée et vers l'amont de leur trajet, souvent désigné comme « colonne métasomatique »), elles-mêmes tendent à s'adapter au chimisme de la roche percolée vers l'aval. Ainsi prend naissance au long de la colonne métasomatique un système de zones à travers lequel l'agressivité de la solution à l'égard de la roche tend à décroître, et avec elle le nombre des constituants parfaitement mobiles, ce qui entraîne, si la minéralogie de départ de la roche percolée était assez variée, une augmentation régulière du nombre des phases.

On trouvera des exemples très caractéristiques de ce type de colonne métasomatique dans les phénomènes d'albitisation des granites décrits par Demange (1975) et par Pascal *et al.* (1978).

Dans la métasomatose de diffusion, la situation est un peu différente. Il n'y a pas au départ à proprement parler d'agressivité des solutions, mais des incompatibilités chimiques entre deux milieux adjacents, entraînant des réactions par l'intermédiaire des solutions. Chaque constituant  $j$  tend à se déplacer des régions à potentiel chimique  $\mu_j$  élevé vers les régions à faible  $\mu_j$ .

Si l'on suppose que la diffusion se produit selon une seule direction  $Ox$ , la vitesse moyenne  $\mu_j$  des particules  $j$  au niveau de l'abscisse  $x$  s'écrit :

$$\omega_j(x) = - B_j \frac{\partial \mu_j}{\partial x}$$

et le flux  $F_j(x)$  du constituant  $j$  au point  $x$ , si  $\beta$  désigne la porosité et  $C_{jf}(x)$  la concentration de  $j$  dans la phase fluide en ce point, est donné par :

$$F_j(x) = \beta C_{jf}(x) \omega_j(x) = - \beta C_{jf}(x) B_j \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \quad (6)$$

Ce phénomène de déplacement de matière tend à faire disparaître les inégalités de potentiel chimique des constituants dont la solubilité est suffisante, et il se poursuit en principe tant que cette uniformisation des potentiels chimiques n'est pas complètement réalisée.

Comme les gradients de potentiel tendent à diminuer en fonction du temps, l'agressivité des solutions en un point donné par rapport à l'association minéralogique existant en un point très voisin est à chaque instant très faible, sauf tout au début du phénomène de réaction entre les deux milieux incompatibles. Mais la faiblesse même des gradients susceptibles de persister au bout d'un temps suffisant entraîne que, au moins à proximité de la zone de réaction, le niveau de potentiel chimique atteint est très proche du niveau final uniforme théorique auquel, au bout d'un temps infini, doit s'établir le potentiel chimique. Il en résulte que, comme dans le cas de la métasomatose de percolation, toute association minérale susceptible de tamponner le potentiel chimique de  $j$  à un niveau différent de ce niveau final, va se trouver détruite par remplacement ou passage en solution de l'une des phases impliquées, le constituant  $j$  acquérant à ce moment le statut de constituant parfaitement mobile. Comme les différences de potentiel initiales, les mobilités, et les niveaux de potentiels tamponnés sont différents pour les divers constituants, ces fronts de disparition d'un minéral correspondant au passage à l'état parfaitement mobile d'un constituant, s'établissent à un instant donné chacun à une distance différente du contact initial.

Le résultat est une colonne métasomatique dans laquelle, de part et d'autre de l'ancien contact initial (marqué éventuellement par un changement dans l'abondance des minéraux marqueurs, insolubles, très peu solubles ou présents initialement sous la même forme dans les deux milieux adjacents, tels souvent que apatite, sphène, rutile, etc.) au voisinage duquel s'observe la minéralogie la plus appauvrie (même bien souvent une zone monominérale, si du moins l'on ne prend pas en compte les marqueurs accessoires déjà mentionnés), on rencontre successivement des zones caractérisées par un nombre de phases croissant régulièrement, jusqu'à atteindre le nombre de phases initial dans chacun des milieux adjacents.

Des exemples de colonnes métasomatiques de diffusion de ce type ont été décrits par Fonteilles (1962).

Remarquons au passage le caractère en quelque sorte symétrique de cet effet, alors que la métasomatose d'infiltration se caractérise par un appauvrissement extrême de la minéralogie, suivi d'une série de fronts à partir de chacun desquels la paragenèse s'enrichit d'une phase supplémentaire, du seul côté aval de l'ancien contact initial traversé par les solutions.

Le développement de ces colonnes métasomatiques, caractérisées par une réduction souvent spectaculaire du nombre des phases associées, est l'une des meilleures preuves de la validité de l'hypothèse de l'équilibre chimique local (Fonteilles, 1965 a).

Un cas particulier important à considérer est celui des enclaves dans un granite. Les solutions issues du granite baignent ces enclaves, et la diffusion tend à

établir des conditions de potentiels chimiques comparables à celles régnant dans le granite environnant. Si l'enclave est grande, on voit se développer une zonation métasomatique de diffusion à l'intérieur de l'enclave. Si elle est petite au contraire, un assemblage minéralogique uniforme correspondant à l'association formée au voisinage immédiat du contact initial se développe dans toute l'enclave, et toute trace apparente de la métasomatose sous forme de zonation peut disparaître.

Des exemples remarquables dans les granites corses sont décrits par Orsini (1978). Cependant dans ce cas le chimisme des enclaves porte la trace évidente des transformations métasomatiques subies (voir section suivante). Notons qu'aucun système de zones de diffusion ne s'observe en général dans le granite, à l'extérieur de ces enclaves. Ce fait semble impliquer que les transformations métasomatiques observées dans les enclaves se sont pour l'essentiel produites alors que celles-ci étaient solides, et le granite environnant encore un liquide, dans lequel les diffusions étaient faciles, et qui peut-être même, malgré sa viscosité, pouvait, dans certains cas, être animé de mouvements d'écoulement (Martignole, 1964 ; Marre, 1973) ou de convection, qui pouvaient amener un renouvellement du liquide baignant l'enclave.

Korzhinskii (1959) a montré de façon détaillée comment on pouvait, en utilisant en particulier la notion de faisceau de Schreinemakers, construire une grille pétrogénétique, comparable à celles introduites dans l'étude du métamorphisme topochemique par Bowen (1940), et permettant de relier l'évolution des associations minérales à celle des conditions intensives imposées au système (en termes de potentiels chimiques). On peut également introduire des grilles de type mixte (T,  $\mu_i$ ). Des grilles du même type ont également été utilisées par Garrels *et al.* (1965), Holland (1959, 1965), et bien d'autres. Un exemple récent remarquable, adapté au problème complexe et typiquement métasomatique des skarns a été introduit par Burt (1972). Malheureusement, comme dans le cas des diagrammes de Korzhinskii, les courbes sont connues en direction, mais pas en position. Soler (1977) a comblé cette lacune en calculant leurs positions ainsi que celles de divers points multiples à partir des données thermochemiques et expérimentales existantes.

#### VI. TRANSFORMATIONS DU CHIMISME GLOBAL ET CARACTÈRES CHIMIQUES INVARIANTS DANS LA MÉTASOMATOSE.

Avant l'introduction de la théorie de la métasomatose selon Korzhinskii, des changements chimiques avaient été suspectés dans un grand nombre d'études de roches métamorphiques. Goldschmidt en particulier, après avoir décrit des contacts de caractère le plus souvent topochemique, mais également quelques formations métasomatiques du type skarn dans la région d'Oslo en 1911, pensa pouvoir démontrer l'existence de phénomènes métasomatiques généralisés dans les contacts de la trondhjémite dans la chaîne calédonienne de Scandinavie, en particulier dans la région de Stavanger (1921). Cette démonstration,

l'une des plus précises qui aient été proposées pour ce genre de phénomène, n'est cependant pas entièrement convaincante (Banno, communication personnelle, 1961 ; Fonteilles, en préparation). A part les cas évidents bien caractérisés par une évolution minéralogique spéciale, tels que skarns, roches à cordiérite-anthophyllite (Eskola, 1914), rodingites, etc., les cas de métasomatose décrits par exemple dans le métamorphisme régional et la « granitisation », en particulier par l'école « transformiste », restent dans l'ensemble peu convaincants. Ces travaux reposent sur des bilans chimiques discutables, soit que l'identification de la roche de départ, au cours de l'étude de terrain, soit incertaine, en particulier faute de levers d'une précision suffisante, soit que la comparaison utilise des moyennes de compositions des roches métamorphiques et de leurs analogues sédimentaires, établies à une époque où les possibilités de variations chimiques, à l'intérieur d'une même série magmatique ou surtout sédimentaire, n'étaient pas appréciées à leur véritable niveau. Maintenant, ces variations sont mieux connues, soit au niveau des familles, soit au niveau des séries individuelles ayant fait l'objet d'études détaillées (Bailey *et al.*, 1964 ; Miyashiro *et al.*, 1966 ; Reed, 1957, etc.), et ce mode de raisonnement devient possible, mais il demande de très grandes précautions (Fonteilles, 1968, 1976). En fait, il n'y a pas de méthode générale, mais une série de modes de raisonnements adaptés aux types de variations géochimiques observées dans chaque type de série sédimentaire ou magmatique, et qui ne peuvent être décrits que sur des cas particuliers. Ce genre de méthode ne vaut que par la rigueur et la précision apportée jusque dans le détail, les preuves étant souvent d'une nature assez subtile. Seule une adéquation complète de l'interprétation et des faits peut emporter la conviction. Le détail de ces discussions, rapidement envahissant, ne peut être abordé dans un article tel que celui-ci.

Une remarque s'impose ici. Dans cette méthode des bilans on désigne comme *mobiles* les constituants dont la teneur varie au cours du métamorphisme. Cette définition est beaucoup plus large que celle des constituants parfaitement mobiles selon Korzhinskii. Un lessivage ou une diffusion suffisamment prolongés peuvent faire varier la teneur d'un constituant relativement peu soluble, sans que les réactions tendant à supprimer les effets tampons soient jamais complètes. De tels constituants sont mobiles au sens des adeptes des méthodes de bilan chimique, sans être parfaitement mobiles au sens de Korzhinskii. De ce point de vue, ils sont inertes. Pour éviter les confusions, nous suggérons d'appeler *parfaitement inertes* les constituants dont les teneurs, ou plutôt les rapports de teneurs, ne varient pas de façon décelable au cours d'une transformation qui, pour d'autres constituants, est manifestement de caractère métasomatique.

L'un des principaux points sur lesquels la méthode des bilans, telle qu'elle a été utilisée dans les travaux des « transformistes », est contestable, est la comparaison directe des teneurs. En fait, même lorsqu'un constituant est parfaitement inerte, rien ne nous permet d'affirmer a priori que les modifications des teneurs des constituants mobiles n'ont pas un effet résultant de dilution ou de concentration. Les consti-

tuants parfaitement inertes doivent donc être mis en évidence par l'examen des rapports de teneurs et non pas des valeurs « absolues » de celles-ci.

Ces comparaisons directes de teneurs étaient plus ou moins explicitement fondées sur la prétendue « Loi de constance du volume » de Lindgren (voir section X) établie dans le cas des gîtes hydrothermaux à faible profondeur dans un environnement de roches rigides. En aucun cas cette loi ne doit être étendue a priori aux domaines métamorphiques dans lesquels l'environnement se comporte de façon souvent très plastique.

Les constituants parfaitement mobiles se manifestent par des comportements très particuliers, dans la mesure où la discussion des compositions est abordée à un niveau bien défini dans l'espace et dans le temps de la colonne métasomatique. Ces constituants ne sont présents que dans des minéraux dont l'abondance et la composition chimique ne dépendent alors que des quantités des constituants inertes contenues dans la roche. Ce contrôle de leurs teneurs par celles d'autres constituants peut être mis en évidence par des raisonnements appropriés. Il se traduit bien souvent par des variations échappant totalement aux lois caractéristiques de la géochimie des roches de départ. Ainsi, dans une série d'enclaves d'origine magmatique dans un granite corse, Orsini montre que les teneurs en soude (~3 %) sont pratiquement constantes et indépendantes des variations des teneurs en silice ou en magnésium, généralement considérées comme des indicateurs de l'évolution magmatique, et que les teneurs en potasse décroissent régulièrement parallèlement aux teneurs en fer et en magnésium et à l'inverse des teneurs en silice. Ce fait s'explique par une minéralogie uniforme de ces enclaves, du type andésine + biotite de composition définie + quartz ± un peu de hornblende. La teneur en soude reflète étroitement la teneur en alumine (~16 % dans toute la famille d'enclaves), qui détermine l'abondance du plagioclase, et la teneur en potasse reflète les teneurs en FeO et MgO, qui déterminent l'abondance de la biotite. Ces régularités, qui ne sont pas d'origine magmatique (bien que les minéraux en question soient très comparables à certaines des phases du granite environnant), car les textures montrent qu'il ne s'agit pas de phénomènes d'accumulation très poussée à un certain stade de l'évolution magmatique granitique, mettent en évidence l'évolution métasomatique subie par ces roches.

Les effets peuvent être plus complexes. Ainsi dans les spilites-kératophyres, si le niveau total en alcalins s'établit à 6 %, parce que les feldspaths sont l'albite ou l'adulaire et que les teneurs en alumine sont relativement constantes, les teneurs en CaO s'établissent à un niveau correspondant au lessivage de la chaux des seuls plagioclases, les clinopyroxènes se conservant généralement sans aucune transformation au stade où se développe la métasomatose spilitique (Fonteilles, 1968). (Cette conservation des augites magmatiques, manifestement instables dans les conditions de la spilitisation, constitue un exemple typique de déséquilibre chimique local. Notons cependant que le fait que la réaction entre l'augite et la solution ne se produise pas ou se produise avec une vitesse extrêmement faible n'empêche pas que l'équilibre chimique

soit établi entre la solution et les autres phases solides constituant la roche.)

Ce type de raisonnement liant la composition globale des roches à l'abondance et à la nature des minéraux formés est à l'origine des diagrammes de De La Roche (1964, 1966) introduits de façon tout à fait indépendante des travaux de Korzhinskii. L'efficacité de l'utilisation de ces diagrammes dans l'analyse pétrogénétique nous paraît limitée par leur caractère insuffisamment spécifique, ce qui a d'ailleurs conduit à introduire de nouveaux types de diagrammes pour traiter des problèmes particuliers (Leterrier *et al.*, 1972). Il n'en reste pas moins que l'esprit de cette méthode est dans ses grandes lignes celui du mode de raisonnement que nous venons de proposer. On pourra, à ce sujet, comparer le traitement du problème des spilites dans De La Roche *et al.* (1974) et dans Fonteilles (1968).

## VII. MÉTASOMATOSE DE DIFFUSION.

Conformément aux remarques faites plus haut, nous ne considérons ici que la diffusion chimique pure, à l'exclusion des effets des gradients de température que nous pensons négligeables dans les phénomènes liés au métamorphisme et aux roches plutoniques.

Nous avons rappelé plus haut l'équation classique (6) donnant le flux  $F_j$  du constituant  $j$  dans la diffusion sous l'effet du gradient du potentiel chimique  $\mu_j$  du même constituant  $j$ . En réalité, il se développe généralement dans les phénomènes de diffusion plusieurs gradients de potentiels chimiques de constituants différents, qui peuvent, par des effets croisés, induire des diffusions d'autres constituants, ou modifier l'importance de celles-ci par rapport à ce que les équations du type (6) laisseraient prévoir. Dans ces conditions, si l'on pose :

$$\beta C_{j\beta} B_j = L_{j\beta} \quad (7)$$

il convient d'introduire simultanément les coefficients  $L_{jk}$  tels que :

$$F_j = - \sum_{k=1}^n L_{jk} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} \quad (8)$$

Pour avoir une représentation utilisable du phénomène de diffusion dans les roches, il nous reste à exprimer la conservation de la matière, en écrivant par exemple que le flux entrant au niveau de la section I est égal à la somme de l'accumulation de  $j$  pendant l'unité de temps entre les sections I et II et du flux sortant au niveau de la section II :

$$\Gamma_j(I) = \frac{\partial}{\partial t} m_j(I-II) + F_j(II) \quad (9)$$

en désignant par  $m_j(I-II)$  la masse du constituant  $j$  contenue dans un tube de roche de section unitaire entre les sections I et II. Si nous désignons en outre par  $C_{j\beta}$  et  $C_{j\gamma}$  les concentrations du constituant  $j$  respectivement dans la fraction solide et dans l'en-

semble de la roche (solide + fluide) et par  $dx$  la distance séparant les sections I et II :

$$m_j \text{ (I-II)} = C_{jr} dx = [\beta C_{jf} + (1-\beta) C_{js}] dx \quad (10)$$

l'équation (9) prend la forme :

$$\frac{\partial F_j}{\partial x} + \frac{\partial C_{jr}}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

Il nous reste à exprimer  $F_j$  en fonction des concentrations. Korzhinskii choisit une expression en fonction des concentrations des éléments autres que  $H_2O$  dans la phase fluide, ce qui nous conduit à une forme modifiée de (8) :

$$F_j = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \frac{\partial C_{kf}}{\partial x} \quad (12)$$

avec les  $D_{jk}$ , coefficients de diffusion dans le milieu poreux, définis par :

$$D_{jk} = \sum_{h=1}^n L_{jh} \frac{\partial \mu_h}{\partial C_{kf}} \quad (13)$$

L'équation (11) et les équations analogues pour les autres constituants sont alors remplacées par le système :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\beta C_{jf} + (1-\beta) C_{js}] = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial}{\partial x} D_{jk} \frac{\partial C_{kf}}{\partial x} \quad (14)$$

Examinons les conséquences de cette équation dans des conditions aux limites correspondant à :

— un contact entre une fissure source ( $x = 0$ ) dans laquelle est présent un fluide dont la composition est maintenue constante dans le temps :

$$C_{jf}(0, t) = C_{jf}(0, 0)$$

et un domaine semi-infini ( $x > 0$ ) dont la composition initiale est uniforme :

$$C_{js}(x, 0) = C_{js}(+\infty, 0) \quad (15)$$

(Ces conditions (15) schématisant le phénomène d'altération des parois.)

— ou un contact plan ( $x = 0$ ) entre deux massifs semi-infinis, chacun de composition uniforme dans l'espace au début du processus :

$$C_{js}(x, 0) = C_{js}(+\infty, 0) \text{ pour } x > 0$$

$$C_{js}(x, 0) = C_{js}(-\infty, 0) \text{ pour } x < 0$$

et dont la composition reste inchangée dans le temps pour des points suffisamment éloignés du contact initial :

$$C_{js}(+\infty, t) = C_{js}(+\infty, 0)$$

$$C_{js}(-\infty, t) = C_{js}(-\infty, 0) \quad (16)$$

(Ces conditions, dites « bimétasomatiques » par Korzhinskii, schématisant la diffusion au contact de deux masses étendues de roches chimiquement incompatibles.)

Dans ces conditions et si l'on est en droit de considérer que l'expression  $\beta C_{jf} + (1-\beta) C_{js}$  est une

fonction des  $C_{kf}$ , les solutions du système (14) ont la forme parabolique :

$$\begin{cases} C_{jf} = C_{jf}(\lambda) \\ C_{js} = C_{js}(\lambda) \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{avec } \lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \end{array} \right. \quad (17)$$

En ce qui concerne l'expression  $\beta C_{jf} + (1-\beta) C_{js}$  Korzhinskii introduit l'hypothèse complémentaire  $\beta \simeq 0$  : la porosité est négligeable. Un autre cas simple est réalisé lorsque les variations de volume du solide sont négligeables devant  $\beta$ . Dans les situations intermédiaires, le volume des phases solides dépend seulement des concentrations  $C_{kf}$  des constituants entièrement mobiles (car dans les phénomènes de diffusion il ne peut y avoir précipitation par saturation locale de la solution par rapport à une phase n'incorporant aucun constituant de la roche que l'on devait compter comme inerte avant cette précipitation), du moins si les variations de volume du solide ne parviennent pas à supprimer toute porosité.

Il faut ici remarquer que le contrôle des  $C_{kf}$  sur les  $C_{js}$  n'est effectif que si tous les constituants inertes au sens de Korzhinskii sont parfaitement inertes, c'est-à-dire n'ont aucune tendance à passer en solution ou à précipiter. Les seuls constituants  $j, k$ , à prendre en considération dans l'équation (14) sont alors les constituants parfaitement mobiles (cas particulier n° 1).

Korzhinskii s'efforce de tourner la difficulté qui apparaît lorsque certains constituants inertes ont tendance à passer progressivement en solution (car dans ce cas les  $C_{js}$  et  $\beta$  ne sont plus fonction seulement des  $C_{kf}$ ), en introduisant comme variables les  $C_{js}$  au lieu des  $C_{kf}$ . Il admet en effet que l'on peut théoriquement exprimer dans tous les cas les concentrations en solutions comme fonction des concentrations dans le solide (1970, équation (4.4) p. 112). Cependant ceci est loin d'être évident en pratique. Il suffit pour s'en rendre compte de considérer :

a) le nombre réduit des minéraux associés dans les zones de diffusion très active,

b) la fréquence des minéraux à composition stœchiométrique ou des relations stœchiométriques dans les formules des minéraux à composition variable.

Remarquons en outre que les  $C_{js}$  ne sont pas des variables très favorables pour exprimer la diffusion. En effet les variations monotones de  $\mu_j$  se traduisent bien par des variations monotones de  $C_{jf}$  mais pas nécessairement de  $C_{js}$ , particulièrement au niveau des fronts de remplacement.

Cependant, dans le cas particulier (n° 2) d'une zone monominérale peu poreuse, il est possible de simplifier les équations (14) et de leur donner une forme très voisine de celle de l'équation de la diffusion dans le milieu solide seul. En effet, on peut dans ce cas choisir d'exprimer les potentiels chimiques intervenant dans (8) en fonction des  $C_{ks}$ , concentrations des constituants autres que celui dont le caractère inerte explique la présence de la phase considérée (lequel en général n'est pas  $H_2O$ ). Les équations (12) et (13) sont alors remplacées par :



$$F_j = - \sum_{k=1}^{n-1} D'_{jk} \frac{\partial C_{ks}}{\partial x} \quad (18)$$

et

$$D'_{jk} = \sum_{h=1}^n L_{jh} \frac{\partial \mu_h}{\partial C_{ks}} \quad (19)$$

Le système d'équations (14) devient alors, si l'on admet que  $\beta \simeq 0$ ,

$$\frac{\partial C_{js}}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} D'_{jk} \frac{\partial^2 C_{ks}}{\partial x^2} \quad (20)$$

Autrement dit, la diffusion dans le fluide a les mêmes effets qu'une diffusion dans le solide, pourvu que le fluide soit peu abondant, et à condition d'adopter comme coefficients de diffusion dans le solide les coefficients fictifs  $D'_{jk}$ . Entre les  $D'_{jj}$  et les  $D_{jj}$  dans le solide, existe, si les solutions sont idéales, la relation :

$$\frac{D'_{jj}}{D_{jj}} = \frac{\beta B_{jf} C_{jf}}{B_{js} C_{js}} \quad (21)$$

ce qui signifie que les résultats des expériences de diffusion entre minéraux ne doivent pas être appliqués sans précautions aux roches. Dans les expériences faites à sec (Phan 1975), les coefficients de diffusion sont faibles, et il est nécessaire d'élever considérablement la température. En présence d'eau, on obtiendrait des diffusions appréciables à beaucoup plus basse température. Et, ce qui est plus grave, l'ordre croissant des  $D_{jj}$  des différents constituants dans le solide considéré peut être différent de l'ordre des  $D'_{jj}$  croissants, d'où il résulte, comme nous le verrons plus loin, que la succession des zones observées pourra finalement être différente.

Les solutions du système (20) dans les conditions aux limites (16) ne dépendent, bien entendu, dans ce cas également que de  $\lambda$ .

Cette dépendance des solutions de  $\lambda$  seul, selon les équations (17), signifie que l'on peut rencontrer le même équilibre ( $C_{jf}$ ,  $C_{js}$ ) pour différentes valeurs de  $x$  et de  $t$  pourvu que celles-ci soient associées de façon que  $\frac{x}{\sqrt{t}}$  garde la même valeur  $\lambda$ . Les courbes  $C_{jf}(\lambda)$  et  $C_{js}(\lambda)$  sont uniques et caractérisent entièrement le processus de diffusion (aspects cinétiques mis à part). Les courbes  $C_{jf}(x)$  et  $C_{js}(x)$  qui donnent l'image la plus conventionnelle du phénomène de diffusion, la seule accessible à la mesure dans le cas de l'observation géologique, s'en déduisent par une dilatation dans un rapport  $\sqrt{t}$  (donc croissant avec le temps) selon l'axe des  $\lambda$  ou des  $x$ . La succession des différentes compositions chimiques et minéralogiques reste donc semblable à elle-même dans le temps, chaque domaine défini de composition croissant simplement en épaisseur comme  $\sqrt{t}$ .

Un équilibre donné ( $C_{jf}$ ,  $C_{js}$ ) correspondant à une valeur définie de  $\lambda$  se déplace donc avec une certaine vitesse. Sa position à l'instant  $t$  étant donnée par  $x$  tel que :

$$x = \lambda \sqrt{t}$$

sa vitesse est :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) \lambda = \frac{x}{2t} = \frac{\lambda}{2\sqrt{t}} = \frac{\lambda^2}{2x} \quad (22)$$

Cette vitesse est donc inversement proportionnelle à la distance  $x$ . Elle décroît lentement dans le temps et rapidement dans l'espace quand on s'éloigne du contact initial entre milieux chimiquement incompatibles.

Les cas particuliers n<sup>os</sup> 1 et 2 décrivent ce qui se passe à l'intérieur des zones à composition variable, mais dans lesquelles le nombre et la nature des minéraux associés restent inchangés. Considérons maintenant les phénomènes qui se produisent à la limite de deux zones de ce type (ce genre de limite est souvent appelé par les géologues « front » métasomatique). Deux variantes peuvent exister :

a) cas n<sup>o</sup> 3 : remplacement le long du front, d'une phase solide par une autre, le nombre total de phases solides restant inchangé (front de remplacement) ;

b) cas n<sup>o</sup> 4 : augmentation d'une unité du nombre de phases quand on s'éloigne de la zone où la diffusion est la plus active (limite de mobilité d'un constituant).

L'équilibre chimique local par diffusion dans la phase fluide immobile tend à s'établir au niveau de chacun de ces fronts comme en tout autre point de la colonne métasomatique de diffusion. Il en résulte que si en un point  $x$  un tel front est établi à l'instant  $t$ , de part et d'autre de ce front, quel que soit  $j$ ,

$$C_{jf}(1) = C_{jf}(2) \quad (23)$$

mais qu'en général :

$$C_{js}(1) \neq C_{js}(2) \quad (24)$$

d'où il suit que les équations (14) et (20) ne sont pas valables à la traversée de ce front. Deux équations différentes de ce type sont, par contre, applicables de part et d'autre du front dans chacun des domaines (1) et (2).

Les deux groupes de composition  $C_{jf}(1)$ ,  $C_{js}(1)$  et  $C_{jf}(2)$  et  $C_{js}(2)$  se déplacent avec la même vitesse  $\frac{x}{2t}$ .

La contiguïté des deux zones se maintient donc dans le temps avec deux compositions chimiques de la partie solide de la roche dans chacun des milieux (1) et (2) au niveau du contact constantes dans le temps.

Pour chacun de ces fronts, on peut écrire l'équation de conservation de la matière (9) en prenant pour sections I et II deux positions successives d'un même front aux instants  $t$  et  $t + dt$  ; dans ce cas, le flux de  $j$  entrant (c'est-à-dire au niveau du milieu (1))  $F_j(1)$  est égal à la somme du flux sortant (c'est-à-dire dans le milieu (2))  $F_j(2)$  et de la masse de  $j$  accumulée pendant l'unité de temps entre les sections I et II, soit :

$$\frac{m_j(t+dt) - m_j(t)}{dt}$$

expression qui, puisque  $m_j(t+dt) = C_{jr}(1) dx$  et  $m_j(t) = C_{jr}(2) dx$ , devient :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{front 1-2}} [C_{jr}(1) - C_{jr}(2)]$$

l'équation (9) s'écrivant alors :

$$F_j(1) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{front 1-2} [C_{jr}(1) - C_{jr}(2)] + F_j(2)$$

ou, si l'on préfère, les  $\Delta$  désignant la variation d'un paramètre entre l'état 1 et l'état 2 :

$$\Delta F_j - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{front} \Delta C_{jr} = 0 \quad (25)$$

Comme  $\Delta C_{js}$  est généralement grand devant  $\Delta C_{jf}$ , cette équation équivaut le plus souvent, si l'on admet que  $\beta$  ne varie pas, à :

$$\Delta F_j - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{front} (1 - \beta) \Delta C_{js} = 0 \quad (26)$$

et, si l'on tient compte de (8) :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{front j} (1 - \beta) \Delta C_{js} = - \sum_{k=1}^n L_{jk} \Delta \left(\frac{\mu_k}{x}\right) \quad (27)$$

Comme  $L_{jj}$  est beaucoup plus grande que les  $L_{jk}$  pour  $j \neq k$ , on peut avec une bonne approximation écrire :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{front j} = - \frac{1}{1 - \beta} L_{jj} \frac{\Delta \left(\frac{\mu_j}{x}\right)}{\Delta C_{js}}$$

Ou, si l'on préfère, en tenant compte de l'expression (7) de  $L_{jj}$  et du fait que  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{front} = \left(\frac{x}{2t}\right)_{front}$

$$\begin{aligned} \frac{1 - \beta}{\beta} \left(\frac{x}{2t}\right)_{front} &= - B_a C_{af} \frac{\Delta \left(\frac{\mu_a}{x}\right)}{\Delta C_{as}} = \dots \\ &= - B_j C_{jf} \frac{\Delta \left(\frac{\mu_j}{x}\right)}{\Delta C_{js}} = \dots \quad (28) \end{aligned}$$

concernant tous les constituants dont la concentration dans le solide varie au passage du front considéré.

La mesure des variations de teneurs dans la roche de part et d'autre du front  $\Delta C_{js}$  et, si l'on dispose des données thermochimiques convenables, l'évaluation des  $C_{jf}$  et des variations des  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  au passage du front permettent, au niveau d'un seul front, l'évaluation des rapports entre les  $B_j$  correspondant aux divers constituants dont les teneurs dans le solide varient au niveau de ce front.

De même, si l'on admet que le développement de toutes les zones de diffusion s'est produit pendant le même temps  $t$ , et si l'on dispose de marqueurs permettant de déterminer la position initiale du contact, les mesures des  $x_{front}$  distances du front au contact initial  $x = 0$ , et les données déjà énumérées concernant les  $\Delta C_{js}$ , les  $C_{jf}$  et les  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  permettent, si l'on admet que  $\beta$  est constant, ou mesurable, ou négligeable, d'évaluer

d'autres rapports entre les  $B_j$ . Si, de plus, on dispose d'évaluations expérimentales des  $B_j$  ou des coefficients de diffusion dans la phase fluide seule, on peut obtenir une évaluation du produit  $\beta t$  de la porosité de la roche au moment où le processus de diffusion était en cours par une approximation de la durée de celui-ci. Cet accès à une mesure du temps est comparable à celui que peut procurer le phénomène de conduction de la chaleur dans le cas de l'effet de socle (Fonteilles *et al.*, 1968 *b*). Les équations des deux types de phénomènes sont d'ailleurs très comparables du point de vue mathématique et l'espace et le temps y jouent les mêmes rôles.

Examinons maintenant les effets géologiques de la métasomatose de diffusion. Un premier point à souligner est l'épaisseur très limitée des zones de réaction produites par ce processus. L'ordre de grandeur vers 600-700°C est celui du centimètre; exceptionnellement, cette épaisseur peut vraisemblablement atteindre le mètre. A des températures plus faibles, faciès des amphibolites de degré moyen ou faible, faciès des schistes verts, ces phénomènes de réaction sont pratiquement négligeables dans la plupart des cas, sauf probablement lorsque des  $\Delta g$  très importants interviennent (rodingites, contacts entre roches siliceuses et dolomie ou rhodocrosite par exemple). Cette minceur des zones de réaction est probablement due en partie aux faibles mobilités en solution à ces températures, mais elle résulte aussi et peut être surtout du fait que l'épaisseur des zones ne croît que comme  $\sqrt{t}$ .

Pour Korzhinskii, l'un des traits les plus caractéristiques de la diffusion est le fait que la précipitation chimique de phases supplémentaires à partir des solutions ne peut pas se produire dans ce processus. Seules peuvent se produire des réactions entre la solution et les constituants inertes de la roche. Cette proposition mérite un examen attentif. Elle est évidente lorsqu'il s'agit d'un minéral constitué entièrement d'un seul constituant ou de plusieurs constituants qui diffusent dans le même sens, car le potentiel chimique, ou la somme des potentiels affectés des coefficients stœchiométriques, doit constamment décroître dans le sens de la diffusion. Elle l'est beaucoup moins s'il s'agit d'un minéral qui pourrait être produit par réaction entre deux constituants diffusant en sens inverse. Soient A et B les deux constituants en question, susceptibles de former de part et d'autre les phases AM et BN. S'il se forme quelque part une zone contenant le composé AB c'est que l'un des deux est devenu inerte, par exemple A. Dans ces conditions, les relations entre AM et AB sont les relations entre deux phases représentant le même constituant inerte et liées par une relation de réaction. Le constituant A n'a aucune raison de passer à l'état parfaitement mobile quand on va de AB vers AM. En fait, il apparaît un ou plusieurs fronts successifs avec des relations de remplacement à chaque front, sans changement du nombre de phases à la traversée de chaque front si le nombre  $v'$  de degrés de liberté liés aux solutions solides ne varie pas au passage d'une zone à la suivante. L'idée d'une précipitation d'un minéral par réaction entre deux constituants parfaitement mobiles est donc incorrecte. Par contre, cette discussion montre que le

domaine où un constituant A, appartenant initialement au domaine 1, doit être considéré comme inerte, peut, après réaction avec les constituants du domaine 2, s'étendre dans certaines conditions au-delà de la limite initiale 1-2 sur une partie du domaine 2.

Si nous prenons en considération l'analogie complète entre la métasomatose de diffusion dans les roches dans les cas n° 2 et n° 3 et les phénomènes de diffusion dans les alliages étudiés en métallurgie, nous pouvons à la suite de Kirkaldy *et al.* (1963) indiquer, dans les systèmes à plusieurs constituants présentant des solutions solides, un certain nombre de lois susceptibles d'applications pétrologiques. Pour des raisons de simplicité expérimentale et de simplicité de représentation, ces auteurs considèrent des systèmes ternaires. Ils s'intéressent essentiellement à des zones monominérales (cas n° 2), bien que celles-ci soient en fait des zones à 2 phases si l'on tient compte de la phase fluide aqueuse.

Le théorème 1 indique que les compositions observées dans le phénomène de diffusion à l'intérieur d'une zone monominérale peuvent être représentées par une ligne stationnaire indépendante du temps et de l'espace sur le diagramme ternaire isotherme. Ce théorème est une extension de ce qui a été noté plus haut sur l'unicité de la représentation du phénomène de diffusion dans un diagramme donnant  $C_{j1}$  ou  $C_{j3}$  en fonction de  $\lambda$ .

Si deux zones monominérales sont en contact, le front qui les sépare est représenté par une ligne droite parallèle aux conodes (à laquelle ne correspond aucun domaine dans la colonne métasomatique, mais seulement un front). Cette ligne est stationnaire comme les trajets dans les domaines représentatifs des zones monominérales de part et d'autre (théorème 13).

La courbe de diffusion stationnaire établie entre deux domaines de compositions définies dans une même phase a une forme en S d'autant plus accentuée que les coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$  des constituants  $C_1$  et  $C_2$  sont plus différents (théorème 7). Si, par exemple,  $C_1$  ne diffuse absolument pas, cette courbe en S dégénère en ligne brisée parce que la teneur du constituant  $C_2$  conserve une représentation en marche d'escalier (fig. 2). Cette courbe de diffusion station-

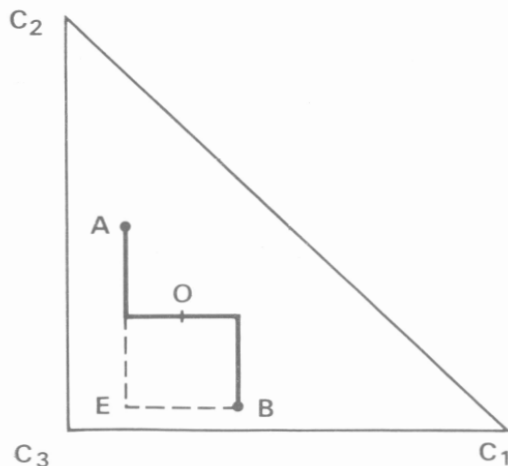


FIG. 2. — Diffusion ternaire, dans le cas particulier où  $C_1$  ne diffuse pas

naire doit recouper le segment joignant les deux compositions de départ. En effet, la composition globale de départ est située sur ce segment et doit rester le barycentre de l'ensemble des compositions à chaque stade, ce qui ne serait pas le cas pour un trajet tel que AEB (théorème 4). On conçoit que si le constituant  $C_1$  diffuse mal et le constituant  $C_2$  diffuse très bien, on obtienne une courbe en S très accentuée assez analogue (fig. 3) et que cette forme en S soit de moins en moins marquée quand les coefficients de diffusion deviennent plus comparables, jusqu'à devenir une droite lorsque  $D'_{11} = D'_{22}$  (théorème 6).

Un point important à noter est que la forme du trajet de diffusion dans le triangle des compositions dépend de façon essentielle des compositions A et B des milieux extrêmes. Le trajet de diffusion entre deux compositions extrêmes qui seraient situées sur le trajet AB ne coïncide en général pas avec celui-ci. Il suffit pour s'en rendre compte de considérer le cas où les compositions extrêmes seraient représentées par A et O. Dans ce cas, le fait que le barycentre du système doive rester sur AO implique que la diffusion ne peut suivre le fragment AO du trajet AB.

Pour illustrer ces considérations, considérons le cas particulier d'une solution solide ternaire de substitution dans laquelle la diffusion n'entraîne pas de changement de volume, ce qui équivaut en première approximation (toujours pour  $\beta \simeq 0$ ) à :

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0$$

et admettons de plus que  $D'_{11} = D'_{31}$ ,  $D'_{12} = 0$ ,  $D'_{22} = D'_{32}$ ,  $D'_{21} = 0$ , ce qui entraîne que les diffusions apparentes de  $C_1$  et  $C_2$  dans  $C_3$  sont indépendantes (il s'agit évidemment d'un cas très particulier). Posons  $D'_{11} = D_1$  et  $D'_{22} = D_2$ .

Dans ces conditions, on peut représenter la diffusion de  $C_1$  par :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (29)$$

et celle  $C_2$  par une équation analogue avec le coefficient de diffusion  $D_2$ .

Pour résoudre cette équation, nous adopterons comme variable  $\lambda' = \frac{x}{\sqrt{Dt}} = \frac{\lambda}{\sqrt{D}}$ . La solution a alors une forme unique :

$$C = a\Gamma + b$$

$a$  et  $b$  étant des constantes d'intégration dépendant des conditions aux limites imposées.

$$\begin{aligned} 2a &= C(+\infty) - C(-\infty) \\ 2b &= C(+\infty) + C(-\infty) \end{aligned}$$

$\Gamma$  étant une fonction monotone de  $-\infty$  à  $+\infty$ , s'annulant pour  $\lambda = 0$  et représentée par une courbe symétrique par rapport à l'origine. Si  $D_1 = D_2$  on peut écrire  $\lambda'_1 = \lambda'_2 = \lambda'$  d'où :

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_1(\lambda') \\ C_2 &= m C_1(\lambda') + n \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

avec  $m = \frac{a_2}{a_1}$  et  $n = b_2 - \frac{a_2}{a_1} b_1$ .

Il en résulte que sur diagramme ternaire la représentation stationnaire de la diffusion est formée dans ce cas par le segment de droite AB joignant les points représentatifs des états initiaux en contact A ( $C_1(-\infty), C_2(-\infty)$ ) et B ( $C_1(+\infty), C_2(+\infty)$ ).

Si  $D_1 \neq D_2, \lambda'_1 \neq \lambda'_2$  on obtient comme représentation paramétrique de la courbe stationnaire :

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_1 \left( \frac{\lambda}{\sqrt{D_1}} \right) \\ C_2 &= m C_1 \left( \frac{\lambda}{\sqrt{D_2}} \right) + n \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

qui n'est plus un segment de droite. Remarquons cependant que pour  $\lambda = 0$ , les équations (30) et (31)

zhinskii,  $C_1$  selon l'abscisse,  $C_2$  selon l'ordonnée. La pente de la droite AB est  $-\frac{a_2}{a_1}$  et celle de la tangente en O à la courbe stationnaire représentant la diffusion  $-\frac{a_2}{a_1} \times \frac{D_1}{D_2}$ . Il est manifeste sur cette expression que la forme en S est d'autant plus marquée que  $D_1$  et  $D_2$  sont plus différents. Les tangentes à la courbe en A et B sont parallèles et ont la pente inverse de la précédente  $-\frac{a_1}{a_2} \times \frac{D_2}{D_1}$ . A la limite, si  $C_1$  ne diffuse pas,  $D_1 = 0$  et le trajet stationnaire a la forme en ligne brisée donnée sur la figure 2. La forme en S apparaît ainsi comme liée à la différence de mobilité des deux constituants  $C_1$  et  $C_2$ .

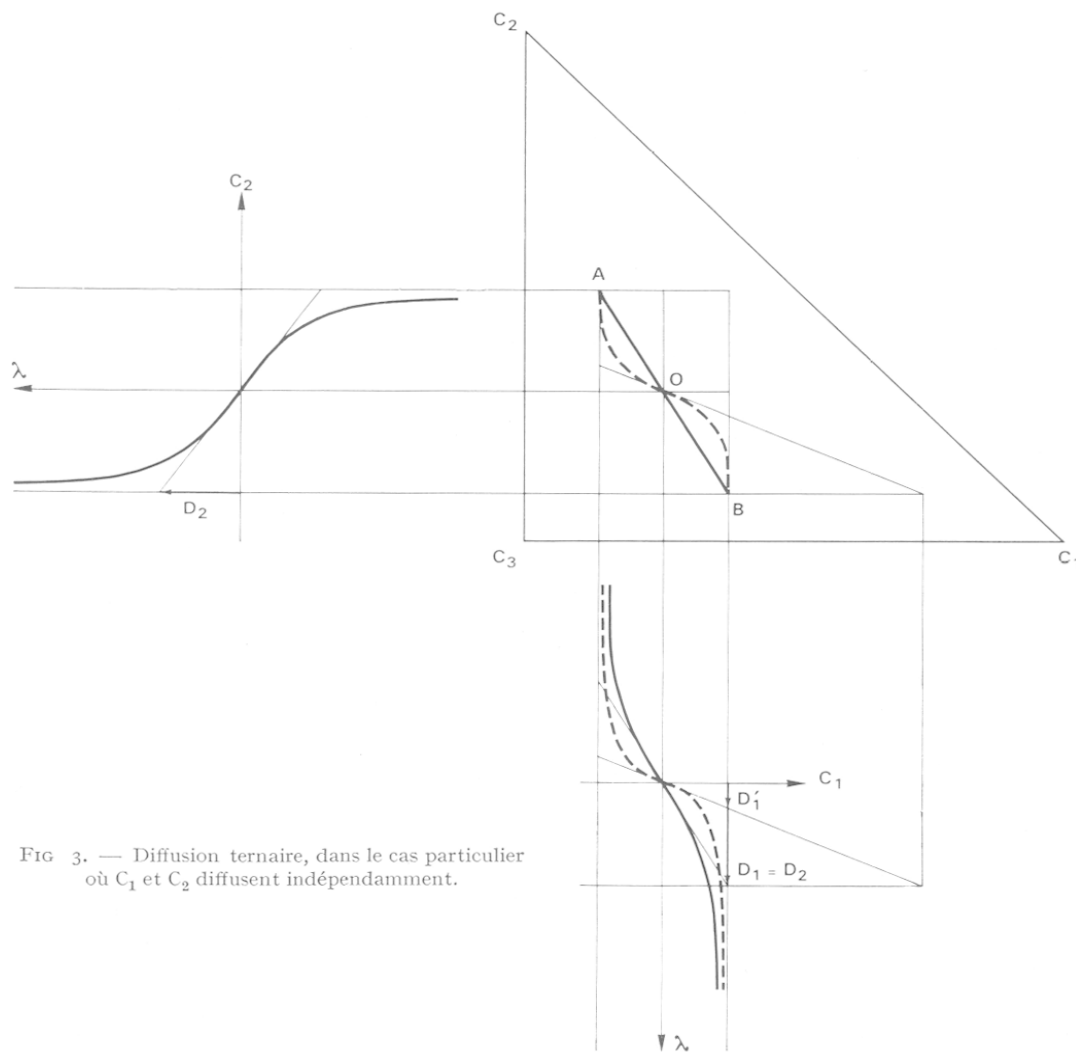


FIG. 3. — Diffusion ternaire, dans le cas particulier où  $C_1$  et  $C_2$  diffusent indépendamment.

donnent les mêmes valeurs  $C_1 = b_1; C_2 = b_2$  correspondant au milieu O du segment AB, et notons que

$$\begin{aligned} C_1(-\lambda'_1) + C_1(+\lambda'_1) &= 2 b_1 \\ \text{et } C_2(-\lambda'_2) + C_2(+\lambda'_2) &= 2 b_2 \end{aligned}$$

d'où il résulte que le point O est centre de symétrie pour la courbe.

Représentons (fig. 3) les compositions sur un triangle rectangle isocèle selon la méthode de Kor-

Les conditions de diffusion que nous venons d'étudier sont probablement de peu d'intérêt dans les roches. Par contre, il est facile de montrer que certains types d'hypothèses introduits par Korzhinskii sur la mobilité des différents constituants entraînent également une forme en S du trajet de diffusion. Supposons par exemple que  $C_1$  et  $C_3$  soient parfaitement inertes et  $C_2$  entièrement mobile dans des domaines relativement externes par rapport à la colonne métasomatique

de diffusion, mais qu'un seul d'entre eux reste inerte dans la zone centrale, par exemple  $C_1$ . Le diagramme aura la forme indiquée sur la figure 4, les segments AE et BF représentant les deux domaines où  $C_1$  et  $C_3$  sont simultanément parfaitement inertes.

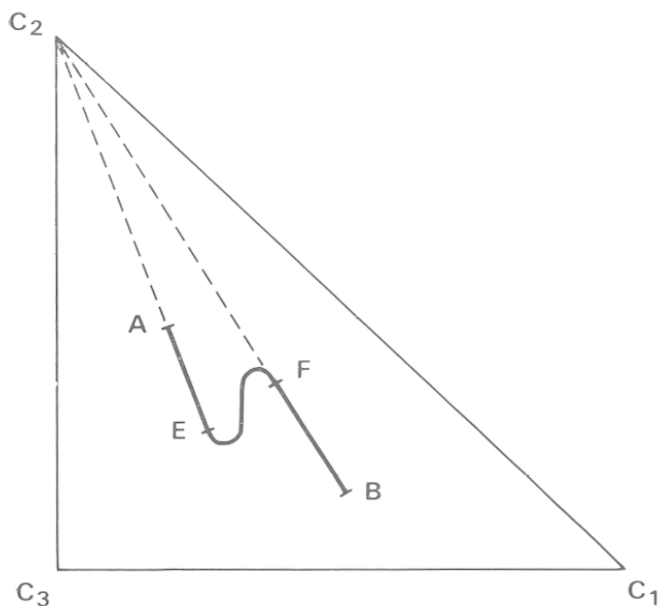


FIG. 4. — Diffusion ternaire dans le cas où  $C_1$  et  $C_2$  sont parfaitement inertes dans les domaines externes AE et BF.

Cette forme en S du trajet de diffusion a d'importantes conséquences. Elle peut entraîner pour certaines positions de A et B et des limites de stabilité d'une phase  $\alpha$  un passage dans un domaine à deux phases selon un « trajet virtuel » oblique sur les conodes, ce qui se traduit par l'apparition d'une zone à deux phases  $\alpha + \beta$  avant un retour dans le domaine  $\alpha$ , la colonne métasomatique s'écrivant dans ce cas :

$$\alpha | \alpha + \beta | \alpha \quad (\text{figure 5})$$

Un cas un peu plus complexe, puisqu'il y apparaît un front de réaction, est représenté sur la figure 6. Dans ce cas la colonne métasomatique est du type :

$$\alpha | \alpha + \beta | \alpha | \beta$$

Des phénomènes de ce genre ont été observés dans des expériences de diffusion à sec entre minéraux, par exemple par Phan (1975). Ces phénomènes peuvent avoir leur importance dans les colonnes métasomatiques de diffusions observées dans les roches, dans certains cas où se vérifie assez mal la diminution très marquée du nombre des phases associées que *paraît* imposer la théorie de Korzhinskii.

Remarquons qu'ils n'impliquent pas nécessairement que l'affirmation de Korzhinskii sur l'absence de « minéraux précipités » soit fausse. En effet nous avons vu que la forme en S et en particulier l'orientation au voisinage des points A et B du trajet de diffusion sont contrôlées par le caractère peu mobile de l'un des constituants  $C_1$  et  $C_2$  par rapport à l'autre. On peut considérer qu'au départ du point A le constituant  $C_1$  est inerte (fig. 5 et 6) et qu'il le reste jusqu'au

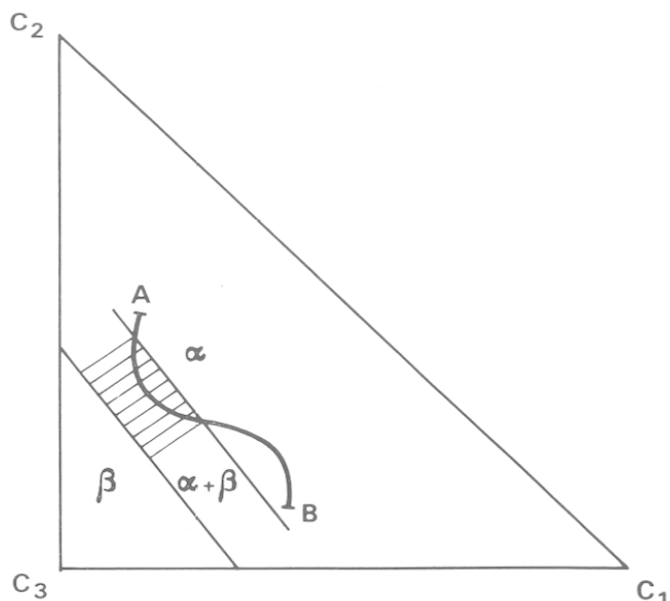


FIG. 5. — Diffusion ternaire : trajet virtuel dans un domaine à deux phases  $\alpha + \beta$ .

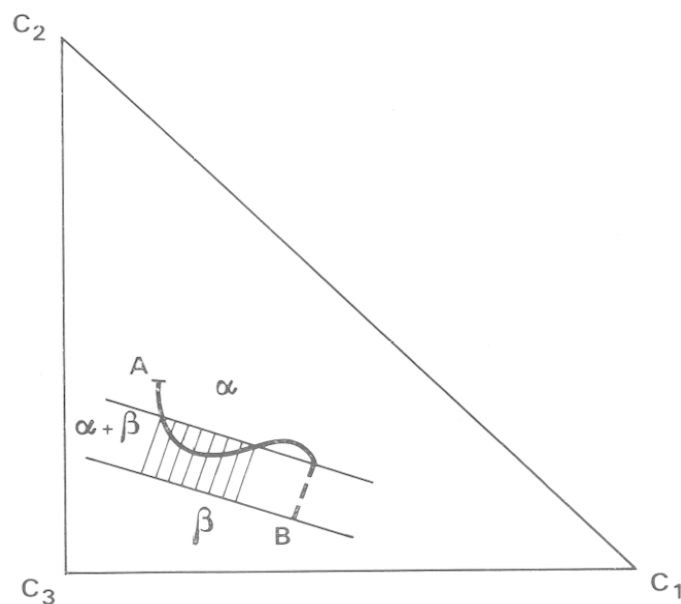


FIG. 6. — Diffusion ternaire : trajet virtuel et front de réaction entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

sortir de la zone à deux phases  $\alpha + \beta$ . Si au voisinage de A nous n'avons qu'une seule phase dans les systèmes étudiés par Kirkaldy *et al.*, c'est simplement parce que l'on a choisi pour cette composition de départ A une solution solide ternaire susceptible d'accommoder les variations de teneurs des constituants  $C_1$  et  $C_2$ , du moins tant que celles-ci restent suffisamment limitées ; le passage au domaine à deux phases correspond donc simplement à une modification du nombre  $v'$  de degrés de liberté liés aux solutions solides. La traversée (fig. 6) d'une zone à deux phases selon une conode est au contraire le signe du caractère parfaitement mobile de deux constituants simultanément.

Kirkaldy *et al.*, donnent enfin un exemple (p. 105, fig. 9) particulièrement intéressant d'alliage dans lequel le constituant  $C_2$  devient mobile dans un domaine à deux phases, ce qui entraîne le passage à une zone monominérale selon un front dont le type correspond à notre cas n° 4. Cette situation est schématisée sur la figure 7.

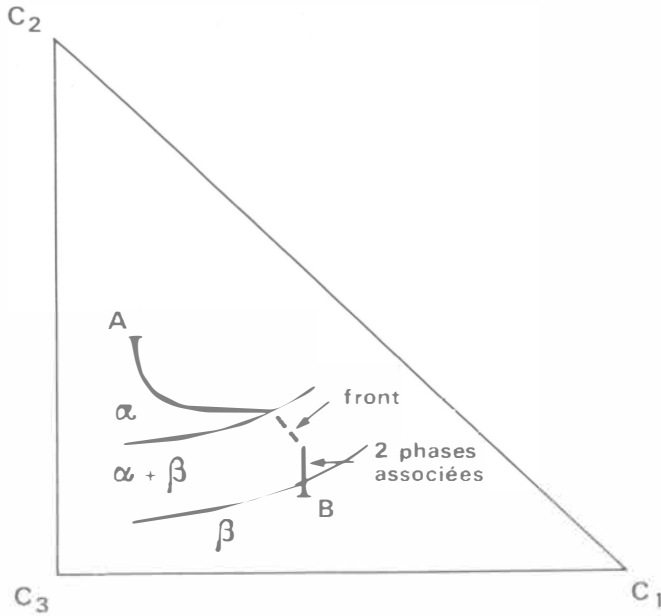


Fig. 7. — Diffusion ternaire : passage d'une zone biminérale  $\alpha + \beta$  à une zone monominérale  $\alpha$  par l'intermédiaire d'un front de réaction.

Les résultats de Kirkaldy *et al.*, que nous venons de résumer, permettent d'éclaircir les notions de constituants inertes et parfaitement mobiles. La courbure des trajets de diffusion sur la plupart des exemples, y compris dans des domaines où deux constituants sont inertes, montre que, sauf exceptions, les constituants qui peuvent devenir parfaitement mobiles au voisinage du contact, sont, à une certaine distance de celui-ci, inertes au sens de Korzhinskii, mais en fait subissent une diffusion. Si l'on admet l'hypothèse de l'équilibre chimique local, on doit considérer que les potentiels chimiques des divers constituants varient, mais en restant liés par diverses relations implicites que traduit l'existence en équilibre des différentes phases. Il s'agit donc de diffusions liées. Font exceptions les régions où  $\varphi = c$ , dans lesquelles tous les potentiels chimiques sont fixés à un niveau défini à T et P donnés, et, pour un constituant donné, les zones où est présent un minéral constitué seulement de ce constituant. L'examen détaillé de ces régions doit permettre de tester l'hypothèse de l'équilibre chimique local. Ainsi, si dans un granite la quantité de quartz diminue progressivement avant la disparition complète de ce minéral au voisinage d'une zone de réaction entre quartz et dolomie par exemple, l'équilibre chimique local ne doit être considéré que comme une mauvaise approximation, si du moins la diffusion se produisait dans des conditions isothermes, comme nous le postulons dans ce travail.

Bull. Minéral. 1978.

VIII. MÉTASOMATOSE D'INFILTRATION (OU DE PERCOLATION).

La description de ce phénomène et les équations de base apparaissent pour la première fois en langue anglaise dans Korzhinskii (1950), qui, depuis lors, a précisé plusieurs fois son interprétation, sa dernière mise au point datant de 1970. Un exposé se référant à la théorie chromatographique en a été donné par Hofmann (1972). Cet exposé qui, à part la négation justifiée de l'effet de filtration, ne contient aucun élément essentiellement nouveau, se recommande par sa clarté. Il comporte une intéressante application aux feldspaths.

Nous avons noté plus haut l'analogie existant entre la diffusion chimique et la conduction thermique. La métasomatose d'infiltration peut, de la même manière, être comparée au transport de chaleur par des fluides, dont les effets, dans les zones où le mouvement de fluides est possible, sont le plus souvent très prépondérants par rapport à ceux de la conduction. Ce caractère prédominant par rapport à la diffusion se retrouve pour des raisons analogues dans le cas de la métasomatose de percolation. L'explication en apparaît lorsqu'on établit les équations de transport et échanges de matière avec l'encaissant homologues de (14) ci-dessus.

L'équation (II) reste valable, la différence résidant dans l'expression du flux  $F_j$ . Nous repartons de l'équation (6) :

$$F_j = \beta C_{jf} \omega_j$$

comme le constituant  $j$  est entraîné par le fluide, si nous désignons par  $\omega_j$  la vitesse d'écoulement de la phase fluide, et si nous estimons le processus assez rapide pour que les phénomènes de diffusion puissent être négligés,

$$F_j = C_{jf} \beta \omega_j = C_{jf} F_f \tag{32}$$

l'équation (II) s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial x} (F_j C_{jf}) + \frac{\partial}{\partial t} [\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js}] = 0 \tag{33}$$

qui se réduit à :

$$F_j \frac{\partial C_{jf}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} [\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js}] = 0 \tag{34}$$

à condition que  $\frac{\partial F_j}{\partial x} = 0$ , c'est-à-dire que le flux de fluide soit conservatif. Cette condition nous impose (1) que les constituants dominants du fluide,  $H_2O$  et  $CO_2$ , ne réagissent pas avec le solide, et (2) que le fluide soit incompressible ou que les différences de pression fluide soient suffisamment faibles pour pouvoir être négligées sur la longueur de la colonne métasomatique étudiée.

Dans ces conditions, si W désigne le volume de fluide qui s'est écoulé à travers une surface unitaire d'abscisse fixe par rapport à la roche (notons au passage que W a la dimension d'une longueur) :

$$F_j = \frac{dW}{dt} \tag{35}$$

L'équation (34) devient alors :

$$\frac{\partial C_{jf}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial W} [\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js}] = 0 \quad (36)$$

Examinons les conséquences de cette équation dans les conditions aux limites (15) correspondant à une source permanente et uniforme de fluide de composition constante en  $x = 0$ , en remarquant que, malgré les apparences, il ne s'agit pas en général d'une simple équation, mais d'un système d'équations, car, si certains minéraux sont des solutions solides, les concentrations  $C_{kf}$  des constituants de ces solutions solides influent sur les  $C_{js}$ . Si l'on est en droit de considérer que l'expression  $\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js} = C_{jr}$  est une fonction des  $C_{kf}$ , les solutions du système (36) dans les conditions (15) sont de la forme :

$$\left. \begin{array}{l} C_{jf} = C_{jf}(\theta) \\ C_{js} = C_{js}(\theta) \end{array} \right\} \text{avec : } \theta = \frac{x}{W} \quad (37)$$

Si nous examinons le problème de la dépendance de l'expression  $\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js}$  des  $C_{kf}$ , une difficulté supplémentaire par rapport au cas de la diffusion apparaît parce que, comme nous le verrons plus loin, des phénomènes de sursaturation et de précipitation de phases ne contenant aucun constituant inerte de la roche avant précipitation peuvent se produire dans les phénomènes de métasomatose d'infiltration. Pour le moment, nous n'examinerons que le cas de colonnes où de telles précipitations ne se produisent pas. A part cette spécification particulière, nous admettons que tous les constituants inertes au sens de Korzhinskii sont parfaitement inertes, ce qui est probablement plus justifié pour ce type de processus que pour la diffusion, mais exclut les fronts de dissolution d'un minéral.

Les mêmes constituants sont supposés parfaitement inertes sur toute la colonne. Nous nous retrouvons donc dans les conditions du cas particulier n° 1 défini au cours de l'étude de la métasomatose de diffusion. (Un point constestable dans l'exposé de Hofmann est le fait qu'il ne précise pas les conditions aux limites et admet sans autre forme de procès que  $C_{js}$  est fonction de  $C_{jf}$  seul.)

La dépendance des solutions du système d'équations (36) de  $\theta$  seul a la même signification que la dépendance de  $\lambda$  dans le cas de la métasomatose de diffusion.

Les courbes  $C_{jf}(\theta)$  et  $C_{js}(\theta)$  sont uniques et caractérisent entièrement le processus d'infiltration, aspects cinétiques mis à part. Les courbes  $C_{jf}(x)$  et  $C_{js}(x)$ , qui donnent l'image la plus concrète du processus, s'en déduisent par une dilatation de l'abscisse dans le rapport  $W$ . La succession des différentes compositions chimiques et minéralogiques reste semblable à elle-même lorsque  $W$  varie, donc dans le temps, chaque domaine défini de composition croissant simplement en épaisseur proportionnellement à  $W$ .

Un équilibre donné ( $C_{jf}$ ,  $C_{js}$ ) correspondant à une valeur définie de  $\theta$  se déplace de même en fonction de  $W$ . Sa position est donnée à l'instant  $t$  par  $x = \theta W(t)$ , ce qui dans le plan ( $W$ ,  $X$ ) représente une droite passant par l'origine et de pente  $\theta$ .

La loi instantanée de déplacement est :

$$\left( \frac{dx}{dW} \right)_0 = \frac{x}{W} = \theta \quad (38)$$

en multipliant par  $\frac{dW}{dt}$ , on obtient la vitesse de déplacement :

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_0 = \theta \frac{dW}{dt} = \theta V, \quad (39)$$

qui, si le flux de la phase fluide est constant, est, contrairement à son homologue dans le cas de la métasomatose de diffusion, constante à la fois dans l'espace et dans le temps, résultat essentiel que l'on peut obtenir directement à partir de (34) sans introduire  $W$ , moyennant simplement les conditions aux limites (15) et les conditions imposées ci-dessus aux relations entre  $\beta$ ,  $C_{jf}$  et  $C_{js}$ .

Examinons maintenant le cas des fronts métasomatiques analogues aux cas n° 3 et n° 4 étudiés plus haut dans la métasomatose de diffusion : respectivement front de remplacement et limite de mobilité (ou de passage en solution) d'un constituant, à l'exclusion des limites de précipitation d'un minéral supplémentaire à partir des constituants entièrement apportés par la solution et des fronts d'hydratation ou de déshydratation.

Si en un point  $x$  un tel front est établi à l'instant  $t$ , de part et d'autre de ce front en général :

$$C_{js}(1) \neq C_{js}(2) \quad (24)$$

d'où il résulte que l'équation (36) n'est pas applicable. Nous ne faisons pour le moment aucune hypothèse sur les relations entre  $C_{jf}(1)$  et  $C_{jf}(2)$ . Nous admettons seulement que l'équilibre chimique local est établi dans les milieux (1) et (2) respectivement. Deux équations différentes du type (36) sont applicables de part et d'autre du front, dans chacun des domaines (1) et (2). Comme dans le cas de la diffusion, si un tel front est établi en  $x$  à un instant  $t > 0$ , les deux groupes de composition  $C_{jf}(1)$ ,  $C_{js}(1)$  et  $C_{jf}(2)$ ,  $C_{js}(2)$  se déplacent avec la même vitesse  $\frac{x}{W(t)}$ . La contiguïté

des deux zones se maintient donc dans le temps avec deux compositions chimiques constantes dans le temps de la partie solide de la roche respectivement dans les milieux (1) et (2) au niveau du contact.

Pour ce front, l'équation (25) s'écrit :

$$\Delta C_{jf} - \left( \frac{dx}{dW} \right)_{\text{front}} \Delta [\beta C_{jf} + (1 - \beta) C_{js}] = 0 \quad (40)$$

Cette équation implique qu'un front métasomatique analogue à ceux qui apparaissent dans la diffusion, le long desquels

$$C_{jf}(1) = C_{jf}(2) \quad (23)$$

ne peut exister que pour  $x = 0$ .

Tout front métasomatique d'infiltration développé à l'intérieur de la colonne, soit pour  $x \neq 0$ , est nécessairement caractérisé par un déséquilibre chimique puisque :

$$C_{jf}(1) \neq C_{jf}(2) \quad (41)$$

ce qui est l'une des différences essentielles avec la métasomatose de diffusion.

Cet effet implique que les phénomènes de diffusion sont négligeables au niveau de ces fronts. Ils tendraient en effet à rétablir localement une situation de type (23) qui n'est pas susceptible de se propager avec la colonne, si bien que les effets de diffusion sont immédiatement détruits par l'avancement des fronts métasomatiques d'infiltration. En première approximation au moins, nous sommes donc en droit de considérer que, si des zones de réaction se produisent par diffusion à la limite des zones de percolation, leur développement est entièrement postérieur à la fin de la percolation.

Notons que ce type de zones de diffusion tardives se développe rarement entre les zones de percolation. Lorsqu'il se développe, c'est bien souvent à basse température dans des conditions franchement hystérogènes. Ce qu'il importe de remarquer à propos de ce déséquilibre le long des limites de zones, c'est que, dans le cas de la métasomatose d'infiltration, la méthode de raisonnement « pseudo-isochimique », à laquelle nous avons fait allusion dans la section IV, est grossièrement en défaut.

L'équation (40) peut s'écrire :

$$\frac{1}{\left(\frac{dx}{dW}\right)_{\text{front}}} = \beta + (1 - \beta) \frac{\Delta C_{js}}{\Delta C_{jf}} \quad (42)$$

et puisque l'équation (38) nous permet d'attribuer à ce front pour les milieux 1 et 2 une valeur unique  $\theta_f$  de  $\theta$ ,

$$\frac{\Delta C_{af}}{\Delta C_{as}} = \dots = \frac{\Delta C_{jf}}{\Delta C_{js}} = \dots = 1 - \frac{1 - \theta_f}{1 - \beta\theta_f} \quad (43)$$

Le rapport des variations de concentrations dans la phase fluide et dans le solide au franchissement d'un front est le même pour tous les constituants dont la concentration dans le solide varie au niveau du front en question. (Pour les autres  $\Delta C_{kf} = 0$  et  $\Delta C_{ks} = 0$ , comme en tout autre point de la colonne qui n'est pas un front de métasomatose.)

Une conséquence qui oppose la métasomatose d'infiltration à la métasomatose de diffusion est qu'il n'y a pas continuité des potentiels chimiques à travers la colonne de percolation, mais seulement à l'intérieur de chaque zone, avec des discontinuités au niveau de chaque front.

Remarquons que ce type d'équation, si l'on a la possibilité de déterminer les  $C_{jf}$ , nous permet, lorsque  $\beta$  est négligeable, ou fini et mesurable, une évaluation de  $\theta_f$ , et par l'intermédiaire de  $W$ , de la quantité de fluide qui a traversé la roche.

Si l'on remarque que, dans les mêmes conditions de constance et d'uniformité de  $\beta$ , on peut écrire également les relations (36) et 38) en chaque point  $\theta$  de la colonne métasomatique sous la forme :

$$\frac{dC_{af}}{dC_{as}} = \dots = \frac{dC_{jf}}{dC_{js}} = \dots = 1 - \frac{1 - \theta}{1 - \beta\theta} \quad (44)$$

on constate que les courbes représentant les variations des teneurs en solution en fonction de  $\theta$  peuvent être

construites de proche en proche à l'aide des équations (43) et (44) à partir des courbes représentatives des teneurs dans le solide.

Un système de zones métasomatiques de percolation peut être représenté par une courbe stationnaire sur un diagramme  $C_{jf}, C_{js}$ . Il est intéressant de comparer ce système à celui qui s'établirait par diffusion. Par exemple dans un système composé d'un constituant inerte  $C_1$  et d'un constituant mobile  $C_2$  dans lequel plusieurs phases  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ , peuvent se former, si l'on porte  $C_{2s}$  en abscisse et  $C_{2f}$  en ordonnée, dans le cas des phases à composition variable  $C_{2s}$  et  $C_{2f}$  doivent varier dans le même sens, les phases à composition définie correspondent à une variation de  $C_{2f}$  à  $C_{2s}$  constant, et les domaines où deux phases sont en équilibre, à des paliers de  $C_{2f}$ . La ligne représentant l'ensemble des états d'équilibre est désigné comme l'*isotherme*, soit dans le cas qui nous intéresse  $\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 \delta_1 \delta_2$  (fig. 8).

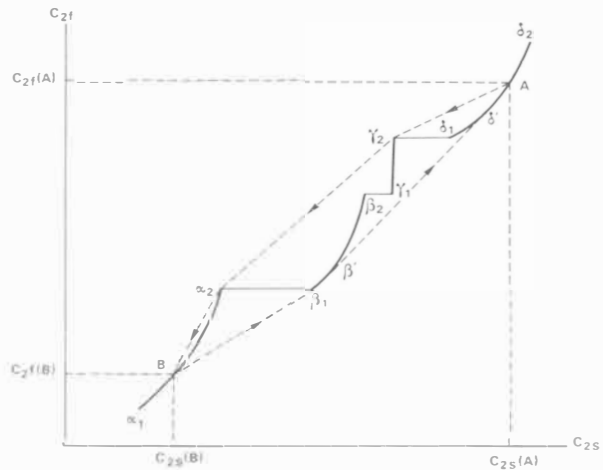


FIG. 8. --- Isotherme et colonnes métasomatiques d'infiltration AB et BA dans un système à deux constituants  $C_1$  et  $C_2$  (eau non comptée).

Supposons que les deux milieux de compositions  $C_{2s}(A)$  et  $C_{2s}(B)$  soient initialement en contact. Si le phénomène de diffusion se développe, nous allons voir apparaître une succession de quatre zones monominérales représentées par la courbe continue  $A \delta_1 \gamma_2 \gamma_1 \beta_2 \beta_1 \alpha_2 B$ .

Supposons maintenant qu'une solution provenant du milieu A, en équilibre avec la phase  $\delta$  de composition  $C_{2s}(A)$ , et de composition  $C_{2f}(A)$ , pénètre et percole à travers le milieu B. La zone la plus externe a évidemment la composition  $C_{2s}(B)$  inchangée, et la solution a dans cette zone que l'on peut considérer comme extérieure à la colonne métasomatique, la composition  $C_{2f}(B)$  en équilibre avec le solide. Le premier front rencontré, quand on se dirige vers l'amont, est évidemment le plus rapide de toute la colonne métasomatique. Il correspond nécessairement à un contact entre B et  $\alpha_2$  (même phase  $\alpha$  que celle qui constitue B, mais avec la composition correspondant à la teneur maximum en  $C_2$  possible pour cette phase à la température considérée : en effet, aucune autre composition le long de l'isotherme ne condui-



rait à un rapport  $\frac{\Delta C_{2f}}{\Delta C_{2s}}$  aussi élevé, donc à une vitesse de déplacement aussi élevée. En reproduisant ce raisonnement à partir du point  $\alpha_2$  nous constatons que le 2<sup>e</sup> front vers l'amont sépare nécessairement  $\alpha_2$  de  $\gamma_2$  etc. Le résultat est une colonne métasomatique que l'on peut représenter, la flèche donnant le sens d'écoulement du fluide par :

$$\overrightarrow{A|\gamma_2|\alpha_2|B}$$

et sur la figure 8 par la ligne en tirets A  $\gamma_2$   $\alpha_2$  B.

Il apparaît ainsi que la métasomatose de percolation est souvent représentée par une succession de zones monominérales de compositions complètement définies. A propos de ce type de colonnes et de zones, nous pouvons énoncer les deux théorèmes suivants :

**Théorème 1.** Dans un système binaire (en ne prenant pas en compte H<sub>2</sub>O) où se développe une colonne métasomatique de percolation, il ne peut persister de zone biminérale (car la vitesse de déplacement correspondante est nulle). Ce théorème est une expression de la règle des phases de Korzhinskii.

**Théorème 2.** Quand, dans un système binaire, il apparaît une zone monominérale à composition uniforme dans une colonne de percolation, à l'exception des deux domaines extrêmes A et B, cette zone correspond à l'une des extrémités du domaine de stabilité de la phase considérée, celle dont la teneur en constituant mobile C<sub>2</sub> est la plus élevée si le fluide est plus riche en C<sub>2</sub> à l'entrée qu'à la sortie de la colonne (cas d'un apport), celle dont la teneur est plus faible en C<sub>2</sub> dans le cas contraire (lessivage).

Chacun des fronts séparant les zones monominérales de ce type correspond à une valeur définie de  $\theta$ , par exemple si  $\beta \approx 0$

$$\theta_{\alpha_2\beta} = \frac{C_{2f}(\alpha_2) - C_{2f}(B)}{C_{2s}(\alpha_2) - C_{2s}(B)}$$

tandis que la zone monominérale  $\alpha_2$  est associée à l'ensemble des valeurs de  $\theta$  comprises entre  $\theta_{\alpha_2\alpha_2}$  et  $\theta_{\alpha_2\beta}$ .

Le point essentiel à considérer dans la prévision de la succession des zones dans une colonne métasomatique d'infiltration est qu'un système de zones ne sera stable (c'est-à-dire ne se propagera sans modification) que si toutes les vitesses correspondant à des changements de composition vont en croissant de l'amont vers l'aval. En conséquence, nous pouvons énoncer :

**Théorème 3.** Une colonne de percolation stable dans un système binaire est représentée sur le diagramme (C<sub>2f</sub>, C<sub>2s</sub>) par une ligne brisée, dont les sommets successifs sont situés sur l'isotherme, qui tourne sa concavité vers les C<sub>2s</sub> positifs, et qui laisse la totalité de l'isotherme à l'intérieur de cette concavité dans le cas d'un apport, et à l'inverse tourne sa concavité vers les C<sub>2f</sub> positifs et laisse l'isotherme entièrement à l'intérieur de cette concavité dans le cas d'un lessivage.

La deuxième éventualité correspond par exemple au cas d'un fluide en équilibre avec B à la source, percolant à travers le milieu A dans lequel se développe une colonne de lessivage :

$$\overrightarrow{A-\delta'|\beta'-\beta_1|\beta_1|B}$$

Une conséquence de ce théorème 3 est que certaines phases présentes sur l'isotherme peuvent ne pas apparaître dans une colonne métasomatique d'infiltration, parce qu'elles ne figurent pas sur les lignes brisées convexes représentatives. C'est le cas de la phase  $\beta$  pour la colonne  $\overrightarrow{AB}$  et de  $\gamma$  pour la colonne  $\overrightarrow{BA}$  par exemple.

La colonne  $\overrightarrow{BA}$  montre comment peuvent apparaître des domaines monominéraux à composition variable tels que A- $\delta'$  et  $\beta'-\beta_1$  dans ce type de colonne. Précisons les conditions d'apparition de tels domaines en tenant compte du fait que si le fluide s'appauvrit en constituant parfaitement mobile C<sub>2</sub> de l'amont vers l'aval (cas d'un « apport »), ce sont les compositions les plus pauvres en C<sub>2</sub> qui doivent se déplacer le plus rapidement.

Dans ce cas,  $\frac{dC_{2f}}{dC_{2s}} = \theta(C_{2f}, C_{2s})$  doit croître lorsque C<sub>2s</sub> décroît, d'où la condition  $\frac{d^2 C_{2f}}{dC_{2s}^2} < 0$ .

**Théorème 4 :** une zone monominérale à composition variable (dite *front diffus*) ne peut apparaître que si la convexité de l'isotherme correspondant à cette phase est conforme à celle de la ligne brisée représentative.

Notons qu'un front diffus (tel que  $\beta'-\beta_1$ ) peut être suivi d'une zone monominérale constituée de la même phase, mais avec, dans ce cas, l'une des compositions extrêmes stables (ici  $\beta_1$ ).

Il est également possible de représenter les trajets stationnaires sur des diagrammes (C<sub>1f</sub>, C<sub>2f</sub>) dits diagrammes de concentration dans le fluide. L'inconvénient est que les quantités initiales des minéraux dans le milieu qui subit la transformation ne sont pas explicitées. L'avantage est qu'il est possible de représenter les phénomènes de sursaturation dans la phase fluide par exemple au niveau de la source (Korzhinskii, 1970, cf. section suivante de cet article). Si l'on ne fait pas appel à des phénomènes de sursaturation, en phase fluide, il peut être plus commode d'utiliser des diagrammes (C<sub>1s</sub>, C<sub>2s</sub>). Frantz *et al.* (1974), pour faire apparaître les variations de porosité, utilisent un type de diagramme voisin dans lequel les coordonnées sont les masses de j contenues dans les phases solides par unité de volume de la roche soit (1- $\beta$ ) C<sub>js</sub>. Dans ce diagramme, de type barycentrique comme les précédents, l'origine ne représente plus l'eau, mais la porosité. Remarquons que les phases solides ne se trouvent représentées sur le plan

$$\sum_{j=1}^n C_{js} = 1$$

que si tous leurs constituants sont effectivement représentés sur le diagramme, y compris éventuellement H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Notons au passage que Frantz *et al.* (1974) posent (1- $\beta$ ) C<sub>js</sub> = C<sub>j</sub>, notation à ne pas confondre avec celle utilisée par Hofmann (1972) pour qui C<sub>jr</sub> désigne la concentration du constituant j dans l'ensemble solide + fluide des pores, c'est-à-dire

$$C_{jr} = \beta C_{jf} + (1-\beta) C_{js}$$

(notation que nous avons adoptée dans le présent article).

Le calcul effectif des vitesses relatives d'avancement des fronts dans un système de métasomatose d'infiltration suppose la connaissance précise des réactions entre fluides et solides. Les données sont rarement disponibles, spécialement en ce qui concerne les concentrations en phase fluide. Frantz *et al.* ont effectué le calcul complet dans le cas du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O-HCl}$  à 500° C et 1 000 bars.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est considérée comme parfaitement inerte,  $\text{SiO}_2$  inerte,  $\text{K}_2\text{O}$  parfaitement mobile, de même que HCl. Remarquons que dans ce cas, il n'est pas possible d'effectuer le calcul des vitesses relatives d'avancement des zones sans introduire  $\beta$  (cf. équation 26), car il s'agit de matériaux à très forte porosité ( $\beta = 0,5, \beta = 0,28, \dots$ ).

Une évaluation plus qualitative des vitesses relatives d'avancement des zones a été donnée par Soler (1977) dans le cas des zones à hédénbergite et à grenat des skarns d'infiltrations de Salau (Ariège).

Il peut être utile, pour conclure cette section, de résumer les différences essentielles entre les colonnes métasomatiques de diffusion et d'infiltration :

1. Par rapport au contact initial, lorsque celui-ci peut être défini, le développement d'une colonne métasomatique d'infiltration présente une complète dissymétrie, la colonne étant entièrement située dans le domaine aval.

2. Les épaisseurs des zones métamorphiques sont couramment beaucoup plus grandes (de l'ordre de la dizaine de mètres à celui du kilomètre au moins) dans la percolation que dans la diffusion. Ceci est dû à la forme de la loi de développement de la colonne : vitesse constante si le flux de fluide pénétrant dans le milieu est constant, dans le cas de l'infiltration, vitesse inversement proportionnelle à la racine carrée du temps ou à la distance, dans le cas de la diffusion.

3. De part et d'autre d'un front de métasomatose, se trouvent des milieux en équilibre chimique dans le cas de la métasomatose de diffusion, en déséquilibre en général très marqué dans le cas de la métasomatose d'infiltration.

4. Des zones monominérales à composition constante se développent couramment et souvent de façon prédominante dans la métasomatose d'infiltration, jamais dans la métasomatose de diffusion, sauf si le minéral considéré a une composition définie et invariable (par exemple  $\gamma_2$ , fig. 8).

5. Des minéraux précipités formés entièrement à partir des constituants de la phase fluide se développent couramment dans la métasomatose d'infiltration (cette question fait l'objet de la section IX) mais ils ne peuvent apparaître dans une colonne métasomatique de diffusion (du moins en l'absence de forts gradients thermiques). (Ce dernier point réduit à peu près à néant l'intérêt des colonnes métasomatiques de diffusion du point de vue métallogénique.)

IX. MINÉRAUX DISSOUS ET PRÉCIPITÉS.

Dans la section précédente, nous avons systématiquement introduit la porosité  $\beta$  dans les équations de transport contrairement à Korzhinskii qui, d'emblée, admet que  $\beta \simeq 0$  (ce qui simplifie considérablement

les équations). La raison en est que des changements de porosité se produisent manifestement :

— Augmentation lorsqu'un minéral primitivement présent dans la roche se trouve dissous par la solution (passage à l'état parfaitement mobile d'un constituant), ce qui peut même créer de véritables cavités vers l'amont si le minéral considéré était abondant ou prédominant, ou lorsqu'une réaction à un front de remplacement, donc sans changement du nombre des constituants inertes, implique un changement de volume négatif du solide.

— Diminution lorsqu'un minéral précipite ou qu'une réaction à un front de remplacement implique une augmentation de volume du solide.

Dans la dernière de ces éventualités, fort courante comme le montre le calcul des cas réels, l'éventualité d'un blocage du système par fermeture des pores apparaît dès que la porosité initiale est faible, ce qui est le cas de bien des roches naturelles (Frantz *et al.*, 1974).

Considérons d'abord le cas d'une augmentation de la porosité par disparition d'un minéral dans une certaine zone. Si la roche de départ était homogène dans son état primitif, la porosité résultante est uniforme dans tout le domaine où le passage en solution a été effectif. Une relation analogue à (25) va nous permettre de calculer la vitesse d'avancement de ce front de passage en solution du minéral M. Les indices 1 et 2 désignant le milieu amont et le milieu aval par rapport à ce front et les  $\Delta$  les variations de certains paramètres entre le milieu amont et le milieu aval, nous écrivons que, lors du passage du front, la porosité augmente de  $-\Delta\beta$ , quantité égale à la fraction du volume occupée par le minéral M en voie de lessivage (fig. 9).

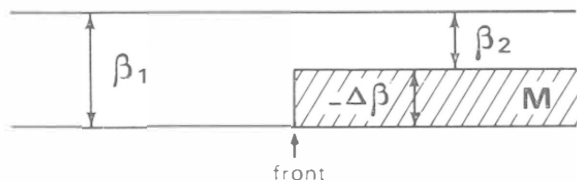


FIG. 9. --- Front de lessivage (écoulement du fluide de gauche à droite).

Le fluide 1 occupant l'espace  $\beta_1$  remplace à la fois le fluide 2 occupant l'espace  $\beta_2$  et le minéral M. Lorsque le front a parcouru l'unité de longueur, la variation de la teneur en  $j$  dans cet espace est donc :

$$\beta_1 C_{jf} (1) - \beta_2 C_{jf} (2) + \Delta\beta C_{jM} \tag{45}$$

et l'équation recherchée est :

$$\Delta F_j - \left( \frac{dx}{dt} \right)_{front} [-\Delta\beta C_{jM} + \Delta(\beta C_{jf})] = 0$$

soit en posant  $F_j = \beta\omega_j C_{jf}$  et en remarquant que le flux  $\beta\omega_j$  de la phase fluide est approximativement conservatif :

$$\Delta C_{jf} - \left( \frac{dx}{dW} \right)_{front} [-\Delta\beta C_{jM} + \Delta(\beta C_{jf})] = 0$$

Si  $C_{jM}$  est assez grand devant  $C_{jf}$  (par exemple dans le passage en solution du quartz), cette équation se simplifie en :

$$\left(\frac{dx}{dW}\right)_{front} = -\frac{\Delta C_{jf}}{C_{jM} \Delta\beta} \quad (46)$$

Si nous pouvons évaluer au moins approximativement  $\Delta\beta$ , nous voyons par cette équation que la vitesse relative d'avancement de ce front est une mesure du degré de sous-saturation en  $j$  de la solution au niveau de la source.

Examinons maintenant le cas de la précipitation d'un minéral à partir de la phase fluide. Ce phénomène peut se produire lorsque le fluide se trouve saturé par rapport au minéral considéré dans le milieu amont (par exemple parce que la roche qui constitue le milieu amont contient effectivement ce minéral). La percolation du fluide implique une décroissance progressive de la pression  $P_f < P_s$  de celui-ci le long de la colonne métasomatique. Cette décroissance peut être relativement brutale si, à partir d'un certain niveau et vers l'aval, la perméabilité augmente brusquement. Une telle variation de la pression du fluide affecte l'énergie libre molaire des minéraux baignés par le fluide et soumis à la pression  $P_f$  puisque :

$$\frac{\partial g}{\partial P} = v > 0 \quad (47)$$

Chaque minéral par rapport auquel le fluide est saturé vers l'amont va donc tendre à se dissoudre et à précipiter en aval, notamment aux niveaux où la perméabilité augmente brusquement. Cette précipitation, en réduisant la porosité, augmente la pression de fluide jusqu'à atteindre pratiquement la pression du fluide dans le milieu amont lorsque la perméabilité devient la même qu'en amont, ce qui a pour effet d'arrêter la précipitation. Ce processus tend à établir dans la colonne métasomatique un front de précipitation au niveau duquel la porosité augmente brusquement de l'amont vers l'aval.

Si la porosité initiale du milieu aval est uniforme, ce phénomène peut être représenté (fig. 10) par la

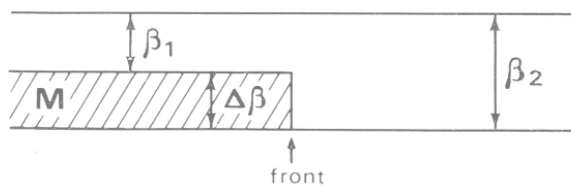


FIG. 10. --- Front de précipitation (écoulement du fluide de gauche à droite).

même équation (45) que le passage en solution d'un minéral. Le déplacement du front de précipitation est donc réglé par la même équation (46) dans laquelle  $\Delta C_{jf}$  et  $\Delta\beta$  se trouvent tous deux changer de signe.

Korzhinskii admet que les solutions à l'entrée de la colonne de percolation sont sursaturées à des degrés divers par rapport à divers minéraux. Cette sursaturation est expliquée par le fait que la pression sur les minéraux de la roche peut être plus élevée que la pression du fluide. Korzhinskii montre que dans ce

cas il doit se développer un système de zones successives de précipitation des divers minéraux par rapport auxquels la phase fluide est sursaturée, les zones amont correspondant aux minéraux pour lesquels cette sursaturation est la plus forte.

Cette façon de voir ne nous paraît pas exacte, dans la mesure où la persistance de sursaturations importantes au cours du transport du fluide sur des distances finies doit être exceptionnelle dans des systèmes où nous supposons, par ailleurs, que les vitesses des réactions chimiques sont très élevées par rapport aux vitesses de déplacement du fluide (hypothèse de l'équilibre chimique local). En d'autres termes, si la situation décrite par Korzhinskii était réelle, on devrait s'attendre à un colmatage immédiat des pores dans le milieu amont, qui supprimerait toute possibilité d'infiltration des fluides. En réalité, les parties des minéraux qui supportent la pression solide  $P_s > P_f$  ne peuvent persister en contact avec le fluide sous la pression  $P_f$  que si la solubilité de ces minéraux est nulle. Dans les autres cas, s'il subsiste des pores remplis par la phase fluide dans ces parties de minéraux soumis à  $P_s$ , ils sont isolés de l'essentiel du fluide par les recristallisations et la pression du fluide qui y règne est égale à  $P_s$ . Les échanges de matières entre ces régions et celles où règne  $P_f < P_s$  ne peuvent alors se faire que par diffusion chimique intracrystalline ou le long des limites de grain. Ils sont donc très lents, ce qui explique qu'une telle situation puisse persister de façon quasi stationnaire pendant tout le développement des colonnes de percolation. (Notons que la situation est la même dans le milieu aval, et que dans ce cas nécessairement  $P_f < P_s$  même si  $P_f \simeq P_s$  dans le milieu amont, puisqu'il y a écoulement effectif du fluide.)

L'examen de nombreux cas de métasomatose de percolation dans des matériaux présentant vers l'aval une forte porosité (skarns, albitites) ne nous a jamais permis d'observer le type de zonation des minéraux précipités décrits par Korzhinskii, correspondant à une succession de zones parallèles où précipite un seul minéral. Ainsi en tous points des skarns de Salau (Ariège), on peut observer la précipitation apparemment simultanée mais en proportions variables de pyrrhotite, de quartz et de scheelite. Si zonation il y a, elle se traduit par des variations régulières dans les proportions des minéraux et ne peut être expliquée par les considérations de Korzhinskii.

Par contre, on peut concevoir que la décroissance progressive de  $P_f$  vers l'aval amène au niveau de saturation des constituants par rapport auxquels le fluide à sa source n'était pas saturé. Ainsi peuvent apparaître des zones de précipitation isolées en aval du premier front de précipitation, avec un second front de précipitation, etc.

A propos de ces minéraux précipités, il importe de remarquer que la distinction de ceux qui se sont déposés au cours du développement de la colonne métasomatique d'infiltration et de ceux qui ont été déposés après cet épisode par des solutions différentes et non agressives, est loin d'être évidente dans tous les cas. Le parti pris de Korzhinskii, d'expliquer la formation de tous les minéraux par un processus simultané, peut difficilement être défendu. La simul-

tanéité peut être suspectée lorsque la précipitation est étroitement liée à la zonation métasomatique (scheelite et pyrrhotite dans les skarns de Salau (Ariège) (Soler, 1977); blende dans les skarns de Nakatatsu (Japon) (Tokunaga, 1959), etc.), bien que, même dans ces cas, la précipitation puisse avoir eu lieu par des interactions en solution lors de la percolation tardive d'un fluide non agressif.

#### X. LE PROBLÈME DE VOLUME.

Lindgren (1918), remarquant la conservation des textures préexistantes dans des roches qui avaient subi des transformations chimiques, a affirmé que, dans les cas de roches rigides et/ou à faible profondeur, il n'y avait pas de changements de volume au cours de la métasomatose, et que l'espace occupé par les minéraux néoformés était celui libéré par les minéraux disparus en cours du processus.

Les observations sur lesquelles se fonde cette affirmation sont familières : préservation des textures ophitiques dans la spilitisation, des textures de périodites dans la serpentinitisation, des textures métamorphiques ou ignées dans la latéritisation, etc. Les exemples dans les gîtes hydrothermaux, dans les cas de silicification, de remplacement par des sulfures, ou par le soufre natif (mine de Matsuo, Japon) sont nombreux et spectaculaires.

Cependant, on ne peut pas en conclure que cette constance du volume soit absolument générale. De plus, ce qu'indiquent ces observations, c'est seulement que les limites du domaine transformé, définies par rapport à la trame solide, ne se déplacent pas. Même lorsque les observations indiquent que cette « règle de Lindgren » est respectée, des variations importantes de la porosité peuvent dans de nombreux cas s'être produites.

Cette loi de constance du volume qui permet en principe l'étude de la métasomatose par comparaison directe des compositions chimiques avant et après transformation (Lindgren, 1924), et est souvent invoquée comme justification théorique de la méthode des « bilans chimiques » naguère très utilisée par les pétrographes, doit par conséquent être considérée avec la plus grande prudence.

Korzhinskii estime cependant que la constance du volume de la fraction solide, qu'elle implique si la porosité est négligeable, doit être considérée dans bien des cas comme une contrainte essentielle imposée au système. Et il en tire la conclusion suivante en ce qui concerne la règle des phases : « si le volume (paramètre extensif) plutôt que la pression est un facteur de l'équilibre, alors le nombre maximum [possible] de phases augmente d'une unité » (Korzhinskii, 1965). En d'autres termes, si l'on considère l'équation (5), si  $c$  et  $f$  ne varient pas, le fait de ne pas fixer la pression diminue  $q$  d'une unité et par conséquent augmente soit  $v'$  soit  $\varphi$  d'une unité.

Si cette formulation paraît correcte, l'application qui en est faite est beaucoup plus contestable : « Donc les dépôts métasomatiques sont caractérisés par le fait que le nombre de minéraux simultanément stables est supérieur d'une unité au nombre des constituants

inertes. » Dans l'esprit de Korzhinskii, ce minéral supplémentaire est indépendant des constituants inertes, et intégralement précipité à partir des solutions. Il ajoute en effet : « Ce trait des dépôts métasomatiques se manifeste par le fait que chaque dépôt de ce type a un « minéral précipité » en plus des [composés incluant des] constituants inertes. La précipitation de ce minéral compense la décroissance de volume causée par le remplacement des minéraux primaires par ceux qui en sont dérivés par réaction [avec la phase fluide] » (Korzhinskii, 1964).

Remarquons d'abord que l'on est passé d'une possibilité à une affirmation générale : « ... le nombre de minéraux... est supérieur d'une unité... », ce qui est certainement incorrect. Mais surtout, si l'on prend le volume comme variable, on ne peut pas, dans l'hypothèse d'une percolation, considérer la phase fluide comme appartenant au système, le volume du fluide à prendre en considération n'étant pas défini. Si un minéral est entièrement précipité à partir de la phase fluide, la proportion à inclure dans le système étant non définie, il ne peut être considéré comme appartenant au système. Il doit être considéré comme extérieur à celui-ci, et la règle des phases n'implique rien à son égard. Les conclusions de Korzhinskii sont fausses et doivent être rejetées.

A titre de contre-épreuve, examinons la véritable signification de la règle des phases dans ce cas particulier.

Considérons un système ouvert, constitué uniquement de phases solides, et de composition définie en ce qui concerne les  $i$  constituants inertes, dans lequel, à  $P$  et  $T$  données, on ait effectivement  $i$  phases, les  $m$  potentiels chimiques des constituants parfaitement mobiles étant fixés.

Dans un système présentant ces caractéristiques,  $v' = 0$  ce qui signifie que la composition et, par suite, le volume molaire de chaque phase est complètement défini. La donnée des  $i - 1$  proportions indépendantes des constituants inertes détermine complètement les  $i - 1$  proportions indépendantes des  $i$  phases. Le volume du système est donc complètement défini, soit  $V_0$ .

A partir de cet état, si nous faisons varier la pression,  $V$  varie de façon définie en fonction de  $P$ , tant que n'interviennent pas l'un ou l'autre des deux types de phénomènes suivants, susceptibles de faire varier le nombre des phases :

a) une phase disparaît, deux des phases primitivement associées devenant miscibles. Cette éventualité, qui réduit le nombre des phases, ne va pas dans le sens indiqué par Korzhinskii. Pour simplifier la suite de la discussion, nous admettrons que ce phénomène ne se présente pas dans le cas particulier du système étudié ;

b) une phase supplémentaire apparaît pour une valeur définie de  $P_1$  par une réaction chimique univariante. A cette pression précise, la proportion des produits réagissants et des produits de la réaction, donc le volume  $V_1$  dépendent du degré d'avancement de la réaction  $\xi$ . Lorsque la réaction est complète, le nombre de phases redevient égal à  $i$ , et si la pression continue à varier dans le même sens que précédemment, le volume redevient une fonction définie et continue de  $P$ .

Ainsi la conclusion de Korzhinskii selon laquelle le nombre de phases *peut* augmenter d'une unité est correcte, mais tout dépend du volume qui est imposé au système (fig. 11). Si l'on impose au système un

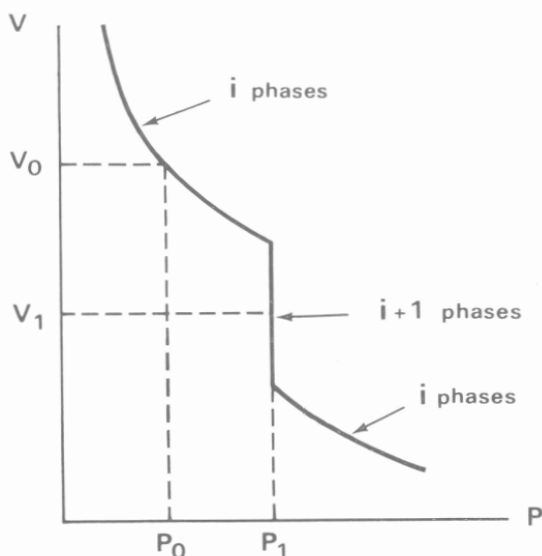


FIG. 11. — Variation du nombre de phases selon le volume imposé au système.

volume tel que  $V_0$  le système à l'équilibre comportera  $i$  phases solides. Si, par contre, on impose au système un volume tel que  $V_1$ , correspondant à  $T_1$  donné à la pression  $P_1$  à laquelle se produit une réaction univariante  $R_1$ , le système à l'équilibre comportera en général  $i + 1$  phases solides.

Il apparaît clairement sur cet exemple que l'augmentation du nombre des phases, permise dans ce cas par la règle des phases, n'a rien à voir avec les minéraux précipités au sens de Korzhinskii.

Un autre problème de volume apparaît dans le cas où une réaction entre la solution et un minéral abondant dans le milieu percolé se produit avec augmentation de volume. Frantz *et al.* (1974) se heurtent à ce problème dans le cas du remplacement d'une association à muscovite + quartz par une association à orthose + quartz, avec Al et Si parfaitement inertes et K parfaitement mobile, dans un matériau peu poreux. Ils envisagent dans ce cas trois possibilités :

a) une augmentation de volume de l'ensemble de la roche sans fermeture des pores ;

b) pas de variation de volume de la trame solide, mais colmatage rapide des pores et arrêt du processus d'infiltration ;

c) formation de deux fronts successifs, le premier correspondant au remplacement de la muscovite par l'orthose avec remplissage pratiquement complet des pores, le second au remplacement à volume constant de muscovite + quartz par orthose avec  $Al_2O_3$  parfaitement inerte.

La première possibilité (a) suppose que le système fournit un travail contre les forces extérieures, ce qui n'est possible que si la pression sur le fluide et les minéraux qu'il dépose est supérieure à la plus petite des contraintes principales. Nous avons vu plus haut

que cette situation était, en profondeur, celle qui permettait d'expliquer l'ouverture des pores et le développement d'une perméabilité appréciable, ce qui implique déjà un certain changement de volume de la roche (solide + fluide). (Ce changement de volume est un peu plus important s'il y a augmentation de volume de la trame solide, mais l'importance quantitative du changement de volume n'intervient pas dans le raisonnement). Cette augmentation de volume ne cesse que lorsque l'augmentation de perméabilité entraîne un abaissement de la pression du fluide jusqu'au niveau de la pression sur l'encaissant. Notons que ce phénomène n'est concevable qu'au voisinage d'une intrusion ou d'un domaine anatectique en cours de refroidissement et à profondeur suffisante pour que la perméabilité soit pratiquement nulle dans le métamorphisme régional prograde en l'absence de magmas intrusifs. Il n'est pas concevable dans le domaine à faible profondeur où les roches percolées sont entourées de matériaux rigides, domaine où la loi de constance du volume de Lindgren est censée s'appliquer.

La seconde possibilité (b) envisagée par Frantz *et al.* correspond vraisemblablement au cas réel à faible profondeur. Ce domaine des roches à forte rigidité est aussi celui où la plus petite des contraintes principales est particulièrement faible, donc celui où l'ouverture de fractures de tension est particulièrement facile, d'autant plus que les roches rigides sont d'avance multiples affectées de fractures de cisaillement, diaclases, etc., correspondant à des épisodes tectoniques antérieurs qu'aucune recristallisation importante n'est venue sceller. Ce domaine est celui des dépôts en veinules multiples. Si les réactions le long de la veine, principalement par diffusion vers l'encaissant et altération des parois, entraînent une augmentation de volume de la roche et la fermeture de la veine, d'autres veines peuvent s'ouvrir, d'où le réseau de fracturations complexes et superposées souvent observé dans les « porphyres » métallifères. La fermeture des veines est d'ailleurs dans ce cas un processus assez lent, comme la diffusion dans les parois. Ce domaine n'est pas essentiellement celui de la métasomatose d'infiltration, sauf cas particuliers favorables où les réactions dans les parois augmenteraient sensiblement la porosité de la roche.

Au sujet de la troisième possibilité (c), Frantz *et al.* remarquent que la persistance d'une zone à trois phases ( $Mu + Q + Or$ ) dans une colonne d'infiltration dans laquelle la fraction solide ne contient,  $H_2O$  mis à part, que les trois constituants  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $K_2O$ , et  $\mu_{K_2O}$  est fixé de l'extérieur, n'est possible que si la pression solide cesse d'être fixée de l'extérieur et en particulier cesse d'être égale à la pression fluide.

Comme nous l'avons vu plus haut, le maintien d'une pression solide différente de la pression fluide est possible sur les parties du solide qui ne sont pas en contact avec la phase fluide à la pression  $P_f$ . Dans le cas de solides qui sont en contact direct avec le fluide, une telle situation est complètement instable et ne peut persister, dès que les différences de pression deviennent appréciables. Cette troisième possibilité apparaît donc tout à fait illusoire.

Cependant, dans certains cas de métasomatose de

percolation, l'observation suggère une interprétation différente de toutes celles proposées par Frantz *et al.* Toutes reposent en effet sur l'hypothèse que l'un au moins des constituants ( $Al_2O_3$  dans le cas particulier) est parfaitement inerte. Considérons un cas familier dans les gisements de skarns, celui du développement de l'hédenbergite aux dépens de la calcite, dans lequel le seul constituant inerte est CaO. Si CaO était parfaitement inerte, il y aurait dans cette transformation une augmentation de volume importante. En fait, le skarn à hédenbergite formé est le plus souvent poreux, parfois même géodique (Fontailles, 1962). Une grande partie de CaO a donc nécessairement été entraînée en solution au cours du processus d'infiltration, en d'autres termes CaO n'était pas parfaitement inerte. Plus vraisemblablement, il faut considérer que la calcite est dissoute par la solution, mais que, sous l'effet de l'augmentation de  $\mu_{CaO}$  en solution, une certaine quantité d'hédenbergite précipite. Si cette précipitation était massive, on pourrait évidemment, dans ce cas également, observer un colmatage des pores, mais tout dépend finalement de l'économie des réactions de précipitation et surtout de la composition des solutions responsables de la métasomatose. Dans le cas des skarns à hédenbergite, il semble qu'il ne précipite qu'une quantité d'hédenbergite insuffisante pour combler le vide formé par le passage en solution de la calcite. Cette précipitation se produisant au niveau où CaO est libéré en solution, il se développe ainsi une roche largement poreuse.

L'existence même de colonnes métasomatiques d'infiltration est peu contestable. Elle implique probablement que les fronts de remplacements correspondent plus souvent à des phénomènes de ce genre qu'à des transformations impliquant la parfaite conservation quantitative d'un constituant totalement insoluble (et par conséquent parfaitement inerte).

#### XI. APPROCHE DU CAS RÉEL : MATÉRIAU DE DÉPART NON UNIFORME.

Dans la réalité, les matériaux qui subissent une métasomatose de percolation ne présentent pas dans tous les cas des propriétés uniformes à l'instant initial, selon les conditions (15). Pour rester dans le cadre de l'exposé qui précède, nous supposons que les variations du milieu percolé se produisent le long de plans  $x = x_0$ .

D'une manière générale, dans la percolation, les phénomènes qui se produisent en aval n'ayant aucun effet sur l'amont, on peut traiter ce genre de problème en considérant qu'à partir de  $x_0$ , commence une nouvelle colonne métasomatique de percolation. Si la zone immédiatement en amont de  $x_0$  est une zone formée d'un ou plusieurs minéraux à compositions définies, comme il s'en développe souvent dans la métasomatose d'infiltration, la condition (15) de constance de la composition à la source est vérifiée tant que le premier front rencontré en amont de  $x_0$  ne parvient pas en  $x_0$ .

Considérons trois cas particuliers :

a) variation de porosité en  $x_0$ . Le seul effet est une variation dans la vitesse de progression des

fronts, selon l'équation (42). Leur nature n'est pas affectée ;

b) variation dans la proportion des constituants inertes « déterminants ». Ces constituants, dans la terminologie de Korzhinskii, sont ceux dont les proportions déterminent l'abondance des différentes phases solides présentes. Si  $x_0$  se trouve à l'intérieur d'une zone formée de minéraux à compositions définies, aucun effet n'est perceptible sauf une variation dans les proportions des phases solides associées. Lorsqu'un front traverse la limite  $x_0$ , sa vitesse varie en vertu de l'équation (43) (1) ;

c) apparition d'un nouveau constituant inerte déterminant  $i'$ . L'abondance du constituant inerte  $i'$  dépassant une certaine limite, il ne peut plus être contenu en solution solide dans l'une des phases qui existaient en amont de  $x_0$ . Ce cas est identique au précédent lorsque  $x_0$  est à l'intérieur d'une zone dans laquelle n'apparaît aucune variation de composition du fluide, bien que, dans ce cas, si les autres phases sont des solutions solides contenant  $i'$ , leur composition puisse se modifier au niveau de  $x_0$ . Ce genre de limite peut donc ressembler à un front du type limite de mobilité d'un constituant. (On peut espérer cependant qu'en général il soit plus ou moins oblique sur le système de zones métasomatiques). Lorsqu'un front net ou diffus franchit une limite de ce type, il peut donner naissance à toute une série de fronts progressant à des vitesses différentes. Les plus lents d'entre eux n'auront d'ailleurs qu'une existence transitoire, car ils seront rattrapés et dépassés par les fronts rapides qui se forment lorsqu'un nouveau front venant de l'amont franchit le plan  $x_0$ .

Par ce dernier phénomène, s'introduit une extrême complexité qui rend le phénomène de métasomatose de percolation très difficile à analyser, sauf dans deux cas : matériel de départ de composition chimique et minéralogique uniforme dans des domaines étendus ; ou matériel varié, mais de composition chimique toujours simple, de telle sorte que le nombre des constituants inertes reste faible dans toutes les zones de la colonne d'infiltration. Ainsi, dans des skarns dérivant de calcaires purs, les zones développées par la métasomatose de percolation sont minéralogiquement très simples et de ce fait ont fait l'objet d'études détaillées dans des cas très divers, alors que dans les skarnoides, dérivant de calcaires rubanés, de compositions différentes selon les lits, ou de quartzites à silicates calciques lités et présentant souvent des zonations de diffusion, les produits de la métasomatose forment des associations complexes de minéraux de compositions le plus souvent variables dans lesquelles il est bien difficile de démêler les traits hérités des matériaux préexistants de ceux imposés par le processus de percolation. De ce fait, les skarnoïdes n'ont que très exceptionnellement été étudiés du point de vue de la zonation métasomatique, bien qu'ils aient certainement enregistré beaucoup plus d'informations que les skarns.

Reçu le 15 décembre 1977.

(1) Si certains des minéraux présents de part et d'autre contiennent plusieurs constituants inertes, un front peut, à la traversée du plan  $x_0$ , donner naissance à plusieurs fronts dans le milieu aval, comme en c.

## BIBLIOGRAPHIE

- AUTRAN, A., FONTEILLES, M., GOGUEL, J. et GUITARD, G. (1975). — *In* : Centenaire de la Société géologique de Belgique : géologie des domaines cristallins, Liège, 89-121.
- BAILEY, E. H., IRWIN, H. P. and JONES, D. L. (1964). — *Calif. div. min. geol. San Francisco, Bull.*, 183.
- BOWEN, N. L. (1940). — *Journ. Geol.*, 48, 225-274.
- BURT, D. M. (1972). — Mineralogy and geochemistry of Cafesi skarn deposits. Ph. D. thesis. Harvard University.
- DE GROOT, S. R. (1952). — Thermodynamics of irreversible processes. North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- DEMANGE, M. (1975). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 98, 186-190.
- ESKOLA, P. (1914). — *Bull. Comm. geol. Finlande*, 40.
- ESKOLA, P. (1939). — Die Metamorphen Gesteine. *In* : Die Entstehung der Gesteine par T. F. W. BARTH, C. W. CORRENS et P. ESKOLA, 263-407. Berlin. Julius Springer.
- FONTEILLES, M. (1962). — *Journ. Fac. Sci. Tokyo Univ.* (2) 14, 152-227.
- FONTEILLES, M. (1965 a). — *Bull. Soc. géol. Fr.* (7) 7, 136-146.
- FONTEILLES, M. (1965 b). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 281-289.
- FONTEILLES, M. (1968). — *Bull. B. R. G. M.*, 2<sup>e</sup> série, section II, 3, 1-54.
- FONTEILLES, M. (1970). — *Bull. B. R. G. M.*, 2<sup>e</sup> série, section IV, 3, 21-72.
- FONTEILLES, M. (1976). — Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origines métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly (Pyrénées-Orientales). Thèse d'État. Université de Paris VI.
- FONTEILLES, M. et GUITARD, G. (1968 a). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 267, 1133-1135.
- FONTEILLES, M. et GUITARD, G. (1968 b). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 185-206.
- FONTEILLES, M. et GUITARD, G. (1968 c). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 273, 659-662.
- FRANTZ, J. D. and WEISBROD, A. (1974). — *In* : Geochemical Transport and Kinetics, A. W. HOFMANN et al. editors, 261-271.
- FYFE, W. S., TURNER, F. J. and VERHOOGEN, J. (1958). — *Geol. Soc. Am. Mem.*, 73.
- GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L. (1965). — Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1911). — Oslo Vidensk. Skr., I, Mat.-Naturf. Kl., 11.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1921). — Oslo Vidensk. Skr., I, Mat.-Naturf. Kl., 10.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1922). — *Econ. Geol.* 17, 105-123.
- HOFMANN, A. (1972). — *Am. J. Sci.*, 272, 69-90.
- HOLLAND, H. D. (1959). — *Econ. Geol.*, 54, 184-233.
- HOLLAND, H. D. (1965). — *Econ. Geol.*, 60, 1101-1166.
- KERN, R. et WEISBROD, A. (1964). — Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues. Masson, Paris.
- KIRALKIDY, J. S. and BROWN, L. C. (1963). — *Can. Met. Quart.*, 2, 89-117.
- KORZHINSKII, D. S. (1950). — 18th Int. geol. Cong. Great Britain 1948 reports, part II, 65-72.
- KORZHINSKII, D. S. (1959). — Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. Consultants Bureau Inc. New York.
- KORZHINSKII, D. S. (1964). — *Int. geol. Rev.*, 6, 1713-1734, 1920-1952.
- KORZHINSKII, D. S. (1965). — *Am. J. Sci.*, 263, 193-205.
- KORZHINSKII, D. S. (1970). — Theory of metasomatic zoning. Clarendon. Oxford.
- LAFFITE, P. (1957). — Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères. Physicochimie et thermodynamique. Masson, Paris.
- LAPADU-HARGUES, P. (1945). — *Bull. Soc. géol. Fr.* (5) 15, 255-310.
- LA ROCHE, H. (de) (1934). — *Sci., de la Terre*, Nancy, 9, 337-371.
- LA ROCHE, H. (de) (1966). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 262, 1665-1668.
- LA ROCHE, H. (de), ROCCI, G. JUTEAU, Th. (1974). — *In* Spilites and Spilitic Rocks, G. C. AMSTUTZ editor, Springer, Berlin, p. 39-58.
- LETERRIER, J. et LA ROCHE, H. (de) (1972). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 274, 788-791.
- LINDGREN, W. (1918). — *Journ. Geol.*, 26 (542-554).
- LINDGREN, W. (1924). — *Geol. Soc. Am. Bull.*, 35, 507-534.
- LINDGREN, W. (1933). — Mineral Deposits. 4th ed. McGraw-Hill, New York.
- MARRE, J. (1973). — Le complexe éruptif de Querigut. Pétrologie, structurologie, cinématique de mise en place. Thèse. Toulouse.
- MARTIGNOLE, J. (1964). — Recherches pétrographiques et structurales dans la région d'Ax-les-Thermes thèse 3<sup>e</sup> cycle, Toulouse.
- MIYASHIRO, A. (1960). — *Jap. Journ. Geol. Geogr.*, 31, 247-252.
- MIYASHIRO and A. HARAMURA, H. (1966). — Indian geophys. Union 1966 n° 3, 45-55.
- MOREY, G. W. (1922). — *Washington Acad. Sci. Journ.*, 12, 219-230.
- ORSINI, J. (1978). — Thèse en préparation.
- PASCAL, M. L. et FONTEILLES, M. (1978) *Soumis pour publication à Bull. Minéral.*
- PHAN KIEU DUONG (1975). — Contribution à l'étude de la réaction par diffusion entre minéraux et composés du système ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Thèse d'État, Paris VI.
- PRIGOGINE, I. (1955). — Introduction to thermodynamics of irreversible Processes. Thomas, Springfield, Illinois.
- RAGUIN, E. (1957). — Géologie du granite. Masson, Paris.
- RAMBERG, H. (1952). — The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Univ. of Chicago Press.
- READ, H. H. (1957). — The granite controversy. London, Thomas Murby.
- REED, J. J. (1957). — *New Zealand geol. Survey, Wellington, Bull.* 57.
- REYNOLDS, D. L. (1946). — *Geol. Soc. London Quart. Journ.*, 102, 389-446.
- SCHÖTT, J. (1973). — Contribution à l'étude de la thermodynamique dans les milieux poreux. Application aux possibilités de concentrations naturelles. Thèse de Doctorat d'État. Toulouse.
- SHIEH, Y. N. et SCHWARZ, H. P. (1974). — *Geochim. cosmochim. Acta*, 38, 24-45.
- SHIMAZU, Y. (1958). — *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 6, 31-51.
- SHIMAZU, Y. (1961). — *Jap. J. Geophys.*, 2, 135-176.
- SOLER, P. (1977). — Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salan (Pyrénées ariégeoises, France). Thèse Doct. Ing. ENSMP.
- TAYLOR, H. P. Jr. (1974). — *Econ. Geol.*, 69, 843-883.
- TAYLOR, B. E. and O'NEIL, J. R. (1977). — *Contr. Min. Petr.*, 63, 1-49.
- THOMPSON, J. B. Jr. (1955). — *Am. J. Sci.*, 253, 65-103.
- THOMPSON, J. B. Jr. (1959). — *In* : Researches in geochemistry. Abelson, P. H. editor, Wiley New York, 427-457.
- THOMPSON, J. B. Jr. (1970). — *Geochim. cosmochim. Acta*, 34, 529-551.
- TOKUNAGA, M. (1959). — *Mining Geology, Tokyo*, 9, 211-223 (en japonais).
- WATANABE, T. (1943). — *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, Ser. IV, 6, n° 3-4.
- WEILL, D. F. and FYFE, W. S. (1964). — *Geochim. cosmochim. Acta*, 28, 565-576.
- WEISBROD, A. et POTY, B. (1975). — *Pétrologie*, 1, 1-16, 89-102.
- WEISBROD, A., POTY, B. et TOURET, J. (1976). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 140-152.
- YODER, H. S. (1952). — *Am. J. Sci. Bowen*, vol. 569-627.

